

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-236802

(43)Date of publication of application : 08.09.1998

(51)Int.Cl.

C01B 3/38

C01B 3/16

H01M 8/06

(21)Application number : 09-045898

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP
ENG SHINKO KYOKAI

(22)Date of filing : 28.02.1997

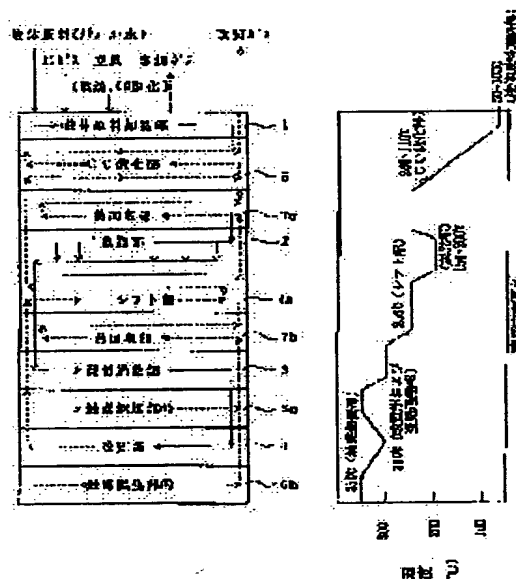
(72)Inventor : KOTOGAMI YOSHIHIDE
SUGIMOTO TERUO
SATO MINORU

(54) FUEL REFORMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make a fuel reformer lightweight and compact, to decrease the CO concn. in the reformed gas (to several ppm), to make the reformer structure suitable to mass production, to effectively utilize the waste heat by heat transfer and to diminish the heat loss.

SOLUTION: The liq. material heating part 1, vaporization part 2, vapor superheating part 3, reforming part 4, shifting part 4a, CO oxidizing part 5, catalytic combustion part 6 and heat recovery part 7 constituting a fuel reformer are formed with a flat plate contg. a heat-transfer fin, put on one another and integrated. A temp. distribution is established along the laying direction so that the temp. of the flat plate elements are kept respectively at a temp. suitable to reforming, combustion, vaporization, shifting and CO oxidation.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

11.11.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3129670

[Date of registration]

17.11.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-236802

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月8日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 1 B 3/38

C 0 1 B 3/38

3/16

3/16

H 0 1 M 8/06

H 0 1 M 8/06

G

審査請求 有 請求項の数13 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願平9-45898

(22) 出願日 平成9年(1997) 2月28日

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(71) 出願人 591052239

財団法人エンジニアリング振興協会

東京都港区西新橋1丁目4番6号 CYD
ビル

(72) 発明者 言上 佳秀

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 曾我 道照 (外6名)

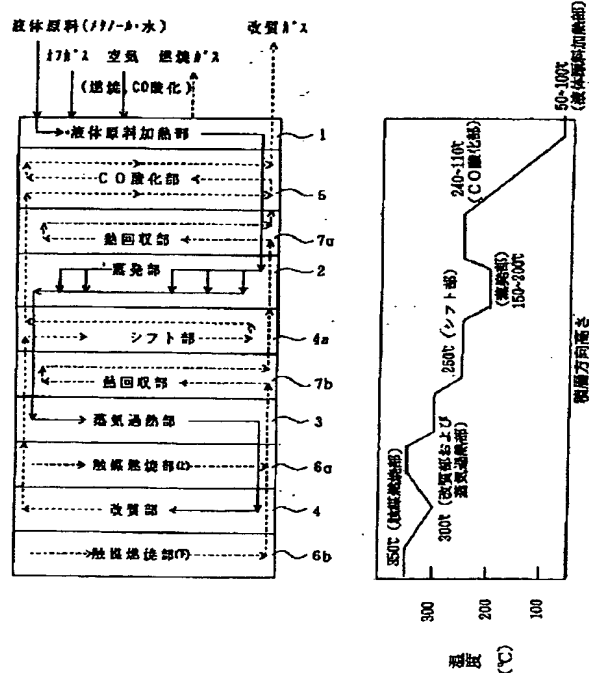
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料改質装置

(57) 【要約】

【課題】 燃料改質装置において、軽量コンパクト化、改質ガス中のCO濃度低減(数ppm以下)、量産化に適した構造、熱交換による排熱の有効利用、放熱ロスの低減を目的とする。

【解決手段】 この発明は、燃料改質装置を構成する液体原料加熱部1、蒸発部2、蒸気過熱部3、改質部4、シフト部4a、CO酸化部5、触媒燃焼部6、熱回収部7を内部に伝熱フィンを設けた平板で構成した後に積層して一体化構造することで、平板要素の温度が改質、燃焼、蒸発、シフト、CO酸化に適した温度になるように積層方向に沿って温度分布をつける。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 水とアルコール或いは炭化水素からなる液体原料を加熱する液体原料加熱部、加熱した液体原料を蒸発させて改質原料ガスを生成する蒸発部、

この改質原料ガスを蒸発温度から改質温度までに過熱する蒸気過熱部、

過熱した改質原料ガスから水素リッチの改質ガスを改質触媒により生成する改質部、

触媒燃焼により改質熱を上記改質部に、蒸発熱を蒸発部および蒸気過熱部に供給する触媒燃焼部、

上記改質部で生成された改質ガス中のCOをシフト触媒により低減するシフト部、

このシフト部を出た改質ガス中のCOを触媒の酸化により低減するCO酸化部、

上記触媒燃焼による高温の燃焼ガスによる排熱を上記蒸気過熱部および蒸発部の熱源とする熱回収部の各要素を、周囲に給気・排気を行うマニホールド、内部に伝熱フィンをも有した軽合金製の平板状の平板要素に形成し、これら平板要素を高温側から低温側へ触媒燃焼部、改質部、蒸気過熱部、熱回収部、シフト部、蒸発部、CO酸化部、液体原料加熱部の順序で互いに近接させて積層して一体化構造にすることを特徴とする燃料改質装置。

【請求項2】 上記触媒燃焼部を複数個に分割して改質部と蒸気過熱部との間に挿入し、上記触媒燃焼部の燃料部と改質部を接して積層することを特徴とする請求項1に記載の燃料改質装置。

【請求項3】 上記触媒燃焼部を複数個に分割してシフト部と蒸発部との間に挿入し、上記触媒燃焼部の燃料部と蒸発部を接して積層することを特徴とする請求項1または2に記載の燃料改質装置。

【請求項4】 上記熱回収部を複数個に分割して蒸発部とCO酸化部との間に挿入し、上記熱回収部と蒸発部を接して積層したことを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の燃料改質装置

【請求項5】 上記熱回収部を複数個に分割して蒸発部とシフト部との間に挿入し、上記熱回収部と蒸発部を接して積層したことを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の燃料改質装置

【請求項6】 上記触媒燃焼部、改質部、蒸気過熱部、熱回収部、シフト部、蒸発部、CO酸化部、液体原料加熱部の平板要素を積層する際、上記改質部および触媒燃焼部の少なくとも1つを積層体の中央に設け、その他の平板要素を上記改質部あるいは触媒燃焼部の上層、下層に対称に配置することを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載の燃料改質装置。

【請求項7】 上記CO酸化部、改質部、シフト部のそれぞれは、内部に固定した伝熱フィンの内側にCO酸化触媒、改質触媒、あるいはシフト触媒を充填した平板要素で構成し、上記熱回収部および蒸気過熱部は伝熱フィ

ンのみで燃焼ガスおよび蒸気の流路を形成した平板要素で構成し、上記各伝熱フィンの内側に燃焼ガス、液体原料の蒸気、あるいは改質ガス等の流体を流通させたときに上記平板要素の端部で上記流体の流れが反転するように上記平板要素の積層方向に流体の折返し流路を1回以上設けて上記各平板要素を複数積層したことを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載の燃料改質装置。

【請求項8】 上記CO酸化部を1回またはそれ以上の折り返し流路を設けた平板要素とすると共に、改質ガスが流入する上記CO酸化部の入口の平板要素に接して蒸発部、上記改質ガスが流出する上記CO酸化部の出口の平板要素に接して液体原料加熱部、上記改質ガスと液体原料・蒸気の流れが対向流となる境界面には熱良導体、上記改質ガスと液体原料・蒸気の流れが並行流となる境界面には熱絶縁体を設け、上記CO酸化部の積層方向および上記改質ガスと液体原料・蒸気の流れ方向に入口部分が高温で出口部分が低温となる温度分布をつけることを特徴とする請求項7に記載の燃料改質装置。

【請求項9】 上記CO酸化部は、改質ガス室とCO酸化用空気室の折返し流路を交互に複数積層して改質ガスとCO酸化用空気の流れを並行流とすると共に、上記改質ガス室とCO酸化用空気室の平板要素の間に多数の分散孔を配列したCO酸化用空気分散板を設けて積層方向の空気流量分布を分散孔の形状と分散孔に至る流体流路の流路抵抗により制御して、CO酸化部の流れ方向に沿ったCO濃度分布に応じてCO酸化用空気を分散供給することを特徴とする請求項7に記載の燃料改質装置。

【請求項10】 熱回収部の平面内を蒸発用触媒燃焼部と燃焼ガス熱回収部に面分割して構成した面分割熱回収部を蒸発部の上、あるいは下に近接して設け、上記蒸発部の蒸発面上の蒸気の流れに沿って上記蒸発用触媒燃焼部と燃焼ガス熱回収部を面上に交互に配置したことを特徴とする請求項1に記載の燃料改質装置。

【請求項11】 上記面分割熱回収部における蒸発用触媒燃焼部と燃焼ガス熱回収部の面積割合を変えて液体原料に応じた蒸発温度を設定することを特徴とする請求項10に記載の燃料改質装置。

【請求項12】 蒸発部を2段化して液体原料蒸発部と水蒸発部を構成すると共に、熱回収部の平面内を蒸発用触媒燃焼部と燃焼ガス熱回収部に割って面分割熱回収部を形成し、且つこの面分割熱回収部に上記液体原料蒸発部と水蒸発部をそれぞれに近接して設け、また上記液体原料蒸発部と水蒸発部との間およびこの液体原料蒸発部と水蒸発部の外側にそれぞれCO酸化部を積層したことを特徴とする請求項10または11に記載の燃料改質装置。

【請求項13】 上記燃焼ガス熱回収部に対する蒸発用触媒燃焼部の面積割合を蒸発温度の低い液体原料蒸発部の近接部分では小さくし、蒸発温度の高い水蒸発部の近接部分では大きくしたことを特徴とする請求項12に記載

載の燃料改質装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば一般電源用の可搬型燃料電池、あるいは電気自動車に搭載する燃料電池等に必要の水素を生成するために用いられ、アルコール原料または炭化水素原料を水素リッチの改質ガスに変換する燃料改質装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来のこの種の燃料改質装置には、例えば特開平6-507145号公報に開示されたカナダのBPS（バラード・パワー・システムズ）社のメタノール水蒸気改質反応に適したモジュール等温反応器がある。図20はモジュール等温反応器を設けた燃料改質装置の概略構成図である。図において、50はモジュール等温反応器、51はモジュール熱回収装置、52はメタノールタンク、53は水タンク、54は伝熱流体リザーバ、55は伝熱流体加熱装置、58は改質反応流路、58'は改質ガス流路、59はメタノール蒸発流路、59'はメタノール液体加熱流路、60は水蒸発流路、60'は水液体加熱流路、61は伝熱流体流路、62は供給原料バーナ、63は蒸気過熱流路である。

【0003】次に、この種の燃料改質装置の動作について説明する。モジュール熱回収装置51はタンク52、53からのメタノールと水をそれぞれポンプP1、P2でメタノール液体加熱流路59'、水液体加熱流路60'に供給する。メタノールと水はモジュール等温反応器50から来る高温の改質ガスにより改質ガス流路58'で予熱される。

【0004】予熱されたメタノールと水は、モジュール等温反応器50のメタノール蒸発流路59と水蒸発流路60に導かれ、そこで伝熱流体流路61を通り抜ける伝熱流体により加熱されて蒸発する。伝熱流体は伝熱流体リザーバ54から伝熱流体加熱装置55に送られる。そこで、伝熱流体は供給原料バーナー62が供給原料を燃焼することで加熱される。

【0005】加熱後、伝熱流体はモジュール等温反応器50に送られ、蒸発および改質反応の熱源として使用された後にリザーバ54に戻され、再びポンプP3により伝熱流体加熱装置55に循環される。メタノールと水は、メタノール蒸発流路59と水蒸発流路60で蒸発された後に混合されて蒸気過熱流路63に供給され、最適な改質温度までに加熱される。蒸発・加熱に必要な熱は、蒸气流路59、60および蒸気過熱流路63の両方の側に設けた伝熱流体流路61を通る伝熱流体によって供給される。

【0006】ついで、加熱されたメタノール・水の蒸気はモジュール等温反応器50の改質反応流路58に供給され、適切な改質触媒（例えばCu-Zn触媒）を使用することにより吸熱のメタノール水蒸気改質反応（CH

$3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}_2$ ）を行なわせる。改質反応に必要な熱は改質反応流路58の両方の側に設けられた伝熱流体流路61を通る伝熱流体により供給される。

【0007】その後、改質ガスはモジュール熱回収装置51に送られ、メタノール及び水と熱交換することにより燃料電池に供給するのに適切な温度（通常は100℃未満）までに冷却される。

【0008】このモジュール等温反応器50の平面図を図21に、伝熱流体プレートの平面図を図22に、部分分解側面図を図23に示す。各図において、61は伝熱流体流路、61'は伝熱流体流路板、31はシールシート、27は伝熱フィン、66は邪魔板、67はハウジング（図中ハッチングで示す）、33は改質触媒である。モジュール等温反応器51は、シールシート31、伝熱フィン65を有する邪魔板66、伝熱面の周囲を実質的に囲むハウジング67と内部に伝熱流体流路61を有する伝熱流体流路プレート61'から構成される。

【0009】伝熱流体プレート61'の内部に設けた一連の平行な流路溝は、図22に示すように往路と復路が交互に現れる対象のパターンで配列し、伝熱流体流路を形成することにより、伝熱流体プレート面内の温度分布を平均化する。伝熱流体の熱は、伝熱フィン27を経て改質触媒33に伝わり、改質反応に必要な熱を供給する。

【0010】邪魔板66、伝熱フィン27の間には改質触媒33を充填し、曲がりくねった或いは入り組んだ流路を形成して改質ガスをその流路に流す。図21の平面図に示すように、伝熱フィン27は邪魔板66上に複数の同心円状の弓形の壁を形成している。これより、所定の空間速度において改質ガスの流速を増大させ、結果として流路の壁に沿う境界層の厚さを減少し、壁から改質ガスへの熱の移動を増加させ、メタノール改質率を向上させている。

【0011】メタノール水蒸気改質反応により改質ガスを生成し、固体高分子型燃料電池を運転する場合、改質ガス中には燃料電池の電極触媒の触媒毒となって電池寿命を低下させるCOが多く含まれているので、改質ガス中のCO濃度を10ppm程度まで低減する必要がある。

【0012】従来のこの種の燃料改質装置としては、先程と同じBPS社により提案された水素含有ガス混合物中の一酸化炭素を選択的に酸化する方法と装置が特開平7-502205号公報に開示されている。このCOの酸化方法としては、酸素または酸素含有ガス混合物を等温反応器の後部に至る途中の箇所に導入し、COを二酸化炭素に酸化することにより低減するものである。この発明の選択酸化反応器の横断面を図24に示す。図において、69はフィンブロック、70は空気分配プレート70、72は改質ガス入口部、73は改質ガス出口部、74は多数の二次空気入口部である。

【0013】このCOの酸化方法は、改質ガス（水素、CO₂、COを含むガス混合物）中に酸素含有ガス（例えば空気）の一次の量を予混合し、選択酸化反応器の入口72に導入する。そして、改質ガスを選択酸化反応器の中の触媒に接触させ、COの酸化を促進し、多数の2次空気入口部を通して反応チャンパーの中に酸素または酸素含有混合物の追加の量を導入する。

【0014】選択酸化反応器は、空気分配プレート70に接するフィンブロック69から構成され、フィンブロック69は底部から空気分配プレートの方向に広がる複数の伝熱フィンを有し、伝熱フィンはガス分配プレートと接合してそれらの間に曲がりくねった或いは入り組んだ流路（ラビリンスチャネル）を形成する。

【0015】フィンブロック69の底部には選択酸化反応器の内部へ熱を供給する、あるいは選択酸化反応器から熱を除去するための伝熱流体流路61が含まれる。このCOの酸化方法による選択酸化反応器のCO濃度分布を図25に示す。二次空気なしのCO濃度分布については、図の実線に示すように反応器に沿った流れの或る箇所においてかなりの量のCO濃度が増加する。

【0016】これは逆シフト反応（ $H_2 + CO_2 \rightarrow CO + H_2O$ ）の作用によるものと考えられる。通路に沿った二次空気の添加によりCO濃度は顕著に低下し（図中の二点鎖線に示す）、出口では10ppm程度の低いCO濃度を示す。

【0017】従来の別の燃料改質装置には、例えば特開平7-126001号公報に開示されているように改質ガス中のCO濃度を比較的低く抑える燃料改質装置がある。この燃料改質装置の構造を図26に示す。この装置では、気化部75と改質・シフト部76と酸化除去部77を、それぞれ気化層78と加熱層79、改質触媒層80と加熱層81、酸化触媒層82と加熱層83の積層構造とし、燃焼部84と共に一体的に接続させている。

【0018】この構成により、先の従来装置に比べて小型化し、燃焼部84で発生した熱源ガスの熱損失を抑え、熱を有効に利用することができる。改質・シフト部76では、改質ガス中のCO濃度を抑えるとともに、酸化除去部77でも残存CO濃度を燃料電池に供給するレベルのCO濃度約100ppmにまで低減する。

【0019】改質・シフト部76のCO濃度制御手段は改質ガス中のCO濃度に応じて、改質・シフト部76に導入する燃焼部からの熱源ガスの流量を制御し、改質触媒層内の温度分布を変えて改質反応領域とシフト反応領域の比率を変えることにより、改質ガス中のCO濃度を調整する。

【0020】また、他の従来の燃料改質装置として、特開平7-335238号公報に開示されているように、改質反応部、部分酸化反応部、触媒燃焼部を設けた平板積層型の燃料改質装置が提案されている。この装置では、燃料改質装置の積層構造、起動時・運転時の負荷変

動に対する運転方法、液体燃料の気化方法および改質装置と燃料電池との一体化構造、燃料と空気の混合手段、改質部に供給する原料ガスの流量調整手段が記載されている。

【0021】また、この装置は装置の加工性・量産性を改善するため、各要素が伝熱フィンを用いた平板要素で構成されている。更に、他の燃料改質装置としては、特開平5-319801号公報に開示されているように、積層式メタノール改質器の名称で改質セルユニットと加熱セルを交互に積層したメタノール改質器の構造が提案されている。

【0022】

【発明が解決しようとする課題】しかし、特開平6-507145号公報に開示された従来の燃料改質装置におけるモジュール等温反応器では、伝熱流体により間接的にモジュール等温反応器を加熱するため、リザーバ、ポンプ、伝熱流体加熱器、等の付属装置や配管が必要になり、システム全体の構成が複雑になるという問題点があった。

【0023】また、反応器の内部には邪魔板、シールシート、伝熱フィン（複数の弓形の壁）を設けて改質ガスの線速度を増大させ、壁から改質ガスへの熱の移動を増加させているが、部材の構成、形状等が複雑で量産化に適した加工性が得られないという問題があった。

【0024】また、特開平7-502205号公報に開示された改質ガス中のCO選択酸化方法と装置では、等温反応器の後部への途中の箇所に二次空気を導入し、CO酸化反応を促進しているが、二次空気の導入のため図24に示すような多数の二次空気入口部を必要とし、入口部と同じ数の流量制御装置が必要になる。

【0025】また、燃料改質装置とは別に等温反応器を設け、等温反応器を等温条件で動作させるために加熱および冷却流体が必要になり、システム全体の構成が複雑で量産化に適した構造が得られないという問題があった。

【0026】更に、特開平7-126001号公報に開示された燃料改質装置では、改質ガス中のCO濃度が約100ppmと、固体高分子型燃料電池を運転するには依然高濃度のレベルにあり、さらなるCO濃度の低減が必要となる。

【0027】CO濃度の制御手段は改質ガス中のCO濃度に応じて、改質・シフト部に導入する燃焼部からの熱源ガスの流量を制御しているが、燃焼部に流す熱源ガスの流量は改質反応および液体原料の気化に必要な熱により決まるべきもので、任意に変えうるものではない。従って、この構成で熱源ガスの流量を独立に制御することは困難である。

【0028】また、CO酸化は発熱反応であり、CO酸化部の入口温度をCO酸化に適した温度（250℃以下）に維持するためには、200℃以下の吸熱源となる

部分が必要になる。

【0029】更に、また特開平5-319801号および特開平7-335238号公報に開示された燃料改質装置では、小型化は達成されるものの改質ガス中のCO低減に関して何ら手段が講じられていないので、固体高分子型燃料電池に用いる燃料改質装置としては不十分である。

【0030】この発明は上記のような問題点を解消するためになされたものであり、第1の目的は、改質部、触媒燃焼部、蒸発部、CO低減部等の異なる機能を平板要素で構成し、それらを積層一体化してコンパクトな平板積層型の燃料改質装置を提供し、装置外部の熱交換器を不要にするためのものである。また、平板の内部にプレス加工に適した軽合金製の伝熱フィンを用い、平板の外周部に打ち抜き加工に適したマニホールドを用いて平板要素の流路を構成し、量産化に適した燃料改質装置を提供することである。

【0031】また、この発明の第2の目的は、改質および蒸発に必要な熱を間接的に供給するための伝熱流体を使用せず、燃料電池オフガス（燃料電池に使用后、燃料極から排出される水素の希薄なガス）の触媒燃焼により直接的な熱供給を行い、燃焼ガスの排熱およびCO酸化による発熱を液体原料の気化（加熱、蒸発、過熱）に有効に利用するとともに、装置外部への放熱を減少するための燃料改質装置を提供するものである。

【0032】更に、この発明の第3の目的は、改質ガス中のCO濃度を燃料電池の許容値、例えば数ppm以下にまで低減するため、CO酸化部の温度分布をCO濃度レベルに応じた最適なCO酸化の温度範囲に設定するとともに、量産化に適した簡単な構造で、複雑な制御機構を伴わずにCO酸化用空気を分散供給することが可能な燃料改質装置を提供するものである。

【0033】

【課題を解決するための手段】請求項1の発明に係る燃料改質装置は、水とアルコールまたは炭化水素からなる液体原料を加熱する液体原料加熱部、加熱した液体原料を蒸発させて改質原料ガスを生成する蒸発部、この改質原料ガスを蒸発温度から改質温度までに過熱する蒸気過熱部、過熱した改質原料ガスから水素リッチの改質ガスを改質触媒により生成する改質部、触媒燃焼により改質熱を上記改質部に、蒸発熱を蒸発部および蒸気過熱部に供給する触媒燃焼部、上記改質部で生成された改質ガス中のCOをシフト触媒により低減するシフト部、このシフト部を出た改質ガス中のCOを触媒の酸化により低減するCO酸化部、上記触媒燃焼による高温の燃焼ガスによる排熱を上記蒸気過熱部および蒸発部の熱源とする熱回収部の各要素を、周囲に給気・排気を行うマニホールド、内部に伝熱フィンを有した軽合金製の平板状の平板要素を形成し、これら平板要素を高温側から低温側へ触媒燃焼部、改質部、蒸気過熱部、熱回収部、シフト部、

蒸発部、CO酸化部、液体原料加熱部の順序で互いに近接させて積層して一体化構造にしたものである。

【0034】請求項2の発明に係る燃料改質装置は、触媒燃焼部を複数個に分割して改質部と蒸気過熱部との間に挿入し、触媒燃焼部の燃料部と改質部を接して積層したものである。

【0035】請求項3の発明に係る燃料改質装置は、触媒燃焼部を複数個に分割してシフト部と蒸発部との間に挿入し、触媒燃焼部の燃料部と蒸発部を接して積層したものである。

【0036】請求項4の発明に係る燃料改質装置は、熱回収部を複数個に分割して蒸発部とCO酸化部との間に挿入し、熱回収部と蒸発部を接して積層したものである。

【0037】請求項5の発明に係る燃料改質装置は、熱回収部を複数個に分割して蒸発部とシフト部との間に挿入し、熱回収部と蒸発部を接して積層したものである。

【0038】請求項6の発明に係る燃料改質装置は、触媒燃焼部、改質部、蒸気過熱部、熱回収部、シフト部、蒸発部、CO酸化部、液体原料加熱部の平板要素を積層する際、上記改質部および触媒燃焼部の少なくとも1つを積層体の中央に設け、その他の平板要素を上記改質部あるいは触媒燃焼部の上層、下層に対称に配置するものである。

【0039】請求項7の発明に係る燃料改質装置は、CO酸化部、改質部、シフト部のそれぞれは、内部に固定した伝熱フィンの内側にCO酸化触媒、改質触媒、あるいはシフト触媒を充填した平板要素で構成し、上記熱回収部および蒸気過熱部は伝熱フィンのみで燃焼ガスおよび蒸気の流路を形成した平板要素で構成し、上記各伝熱フィンの内側に燃焼ガス、液体原料の蒸気、あるいは改質ガス等の流体を流通させたときに上記平板要素の端部で上記流体の流れが反転するように上記平板要素の積層方向に流体の折返し流路を1回以上設けて上記各平板要素を複数積層したものである。

【0040】請求項8の発明に係る燃料改質装置は、CO酸化部を1回またはそれ以上の折り返し流路を設けた平板要素とすると共に、改質ガスが流入する上記CO酸化部の入口の平板要素に接して蒸発部、上記改質ガスが流出する上記CO酸化部の出口の平板要素に接して液体原料加熱部、上記改質ガスと液体原料・蒸気の流れが対向流となる境界面には熱良導体、上記改質ガスと液体原料・蒸気の流れが並行流となる境界面には熱絶縁体を設け、上記CO酸化部の積層方向および上記改質ガスと液体原料・蒸気の流れ方向に入口部分が高温で出口部分が低温となる温度分布をつけるようにしたものである。

【0041】請求項9の発明に係る燃料改質装置は、CO酸化部は、改質ガス室とCO酸化用空気室の折返し流路を交互に複数積層して改質ガスとCO酸化用空気の流れを並行流とすると共に、上記改質ガス室とCO酸化用

空気室の平板要素の間に多数の分散孔を配列したCO酸化用空気分散板を設けて積層方向の空気流量分布を分散孔の形状と分散孔に至る流体流路の流路抵抗により制御して、CO酸化部の流れ方向に沿ったCO濃度分布に応じてCO酸化用空気を分散供給するものである。

【0042】請求項10の発明に係る燃料改質装置は、熱回収部の平面内を蒸発用触媒燃焼部と燃焼ガス熱回収部に面分割して構成した面分割熱回収部を蒸発部の上、あるいは下に近接して設け、上記蒸発部の蒸発面上の蒸気の流れに沿って上記蒸発用触媒燃焼部と燃焼ガス熱回収部を面上に交互に配置したものである。

【0043】請求項11の発明に係る燃料改質装置は、面分割熱回収部における蒸発用触媒燃焼部と燃焼ガス熱回収部の面積割合を変えて液体原料に応じた蒸発温度を設定するものである。

【0044】請求項12の発明に係る燃料改質装置は、蒸発部を2段化して液体原料蒸発部と水蒸発部を構成すると共に、熱回収部の平面内を蒸発用触媒燃焼部と燃焼ガス熱回収部に割って面分割熱回収部を形成し、且つこの面分割熱回収部に上記液体原料蒸発部と水蒸発部をそれぞれに近接して設け、また上記液体原料蒸発部と水蒸発部との間およびこの液体原料蒸発部と水蒸発部の外側にそれぞれCO酸化部を積層したものである。

【0045】請求項13の発明に係る燃料改質装置は、燃焼ガス熱回収部に対する蒸発用触媒燃焼部の面積割合を蒸発温度の低い液体原料蒸発部の近接部分では小さくし、蒸発温度の高い水蒸発部の近接部分では大きくしたものである。

【0046】

【発明の実施の形態】

実施の形態1. 以下、この発明に係る燃料改質装置の実施の形態1を、液体原料をメタノールと水とした場合で説明する。図1中の左側のブロック図は本実施の形態に係る燃料改質装置の全体を示す構成図であり、構成要素の基本的な配置を示す。また、図1中の右側のグラフは燃料改質装置の各平板要素の積層方向の温度分布を示す図である。図1において、液体原料加熱部1は供給されたメタノールと水の液体原料を隣接するCO酸化部5を流れる改質ガスと熱交換することで予熱される。

【0047】予熱された液体原料は蒸発部2において低温熱回収部7aの燃焼ガス排熱およびCO酸化部5の発熱により蒸発する。更に、液体原料の蒸気は高温熱回収部7bと触媒燃焼部6aを熱源とする蒸気過熱部3で300℃までに過熱され、この過熱蒸気を改質部4に供給する。改質部4は触媒燃焼部6a、6bより供給された熱により、メタノールとスチームの蒸気を改質反応により二酸化炭素および少しの一酸化炭素と水素に変換する。

【0048】改質部4を出た改質ガスはシフト部4aに導入されてスチームと一酸化炭素が二酸化炭素と水素に

変換された後に、残りのCOが酸化によりCO₂に変換されるCO酸化部5に導かれる。CO酸化部5の入口で蒸気や燃焼ガスと熱交換し、出口で液体原料を熱交換し、CO酸化に適切な温度分布が維持された後に、燃料電池の許容レベル以下のCO濃度に低減されて燃料電池の燃料極に供給される。図中、実線は液体原料、過熱蒸気の流れを示し、破線は改質ガスの流れ、一点鎖線は燃焼ガスの流れを示す。

【0049】次に、本実施の形態に係る燃料改質装置の動作について説明する。メタノールと水の液体原料は液体原料加熱部1に供給される。そして、メタノールと水の割合は所定のスチーム・カーボン比（例えば1.5）になるように、それぞれの流量を予め調節して設定する。メタノールと水は液体原料加熱部1において隣接するCO酸化部5を流れる改質ガスと熱交換されることにより予熱される。

【0050】予熱された液体原料は蒸発部2で蒸発される。この蒸発に必要な熱は主に低温熱回収部7aの燃焼ガス排熱およびCO酸化部5の発熱により供給される。蒸発に必要な温度は150～200℃であり、従ってCO酸化部5の入口温度は240℃、低温熱回収部7aの燃焼ガス温度も250℃以上になるので、低温熱回収部7aの燃焼ガス排熱およびCO酸化部5の発熱は液体原料蒸発の熱源として十分高い温度レベルである。また、シフト部4aを流れる改質ガスの温度も200～250℃と十分高く、蒸発熱の一部として利用できる。

【0051】蒸気過熱部3ではメタノール・水の蒸気を改質温度300℃にまで過熱する。そのため、蒸気過熱部3の両側には加熱源として高温熱回収部7bと触媒燃焼部6aを設ける。触媒燃焼部6aの燃焼ガス温度は300℃以上の高温であり、蒸気を300℃まで過熱するのに十分な熱を保有する。過熱蒸気は改質部4に供給されてメタノールとスチームを改質反応により水素と二酸化炭素に変換される。改質反応に必要な熱は、改質部4の上層、下層に設けた触媒燃焼部6a、6bより供給される。

【0052】触媒燃焼部6a、6bでは、燃料電池の燃料極から排気され、未利用の水素を含んだ電池オフガス（以下オフガスと称する）を燃焼用空気で燃焼させて、改質反応の加熱源とする。改質部4の温度は、改質ガス中のCO濃度が後のシフト部4a、CO酸化部5で燃料電池の許容レベル以下まで低減でき、かつ、生成する改質ガス流量に対して高い改質率（99%以上）を確保できる温度（約300℃）とする。改質部4の温度を適切な温度にするため、触媒燃焼部6a、6bの燃焼空気量（空気比）を調節することにより触媒燃焼部6a、6bの温度を設定する。

【0053】改質部4を出た改質ガスはシフト部4aに導入され、改質ガス中のCOとスチームはシフト反応により二酸化炭素と水素に変換される。シフト反応は化学

平衡上温度が低いほど二酸化炭素側に進む。銅—亜鉛系のシフト触媒を用いた場合、十分な反応速度を確保するため200～250℃の温度が必要とされるので、シフト部4aを蒸発部2(200℃)と高温熱回収部7b(250℃)の間に設ける。

【0054】シフト部4aを出た改質ガスはCO酸化部5に入る前に、CO酸化用空気が導入される。CO酸化用空気の流量は、改質ガス中のCOを酸化するのに必要な量以上の量(理論空気量に対して3～4倍)相当の流量を供給する。CO酸化部5の温度は、発明者らが実験により求めたCO酸化に適切な温度範囲110～240℃になるように、CO酸化部5を液体原料加熱部1と低温熱回収部7a、蒸発部2の間に設ける。

【0055】CO酸化部5の改質ガスは、入口で150～200℃の蒸気や250℃の燃焼ガスと熱交換し、出口で低温の液体原料と熱交換することにより、CO酸化に適切な温度分布が維持される。CO酸化部5の出口で燃料電池の許容レベル以下までCO濃度を低減した改質ガスは、燃料改質装置から燃料電池の燃料極へと供給される。

【0056】なお、図1では、改質部4と蒸気過熱部3の間に複数個に分割した平板要素の触媒燃焼部6aを設け、蒸発部2とCO酸化部5の間に複数個に分割した平板要素の低温熱回収部7aを設けているが、平板要素の積層順序は図1に限定されるものではなく、各平板要素で適切な温度分布が実現されれば、分割した触媒燃焼部6a、低温熱回収部7aを設置しない構成としても良い。

【0057】また、平板要素の積層方向のある位置で熱が不足し、平板要素の機能に対して適切な温度より低い温度が生じた場合は、その平板要素に隣接させて加熱側に平板要素(触媒燃焼部6a、熱回収部7a、7b、CO酸化部5)を設けることにより、積層方向に連続して滑らかな温度分布を形成することができる。

【0058】つぎに、本実施の形態に係る燃料改質装置の原料、ガス、空気の給排気を行う上端板について説明する。上端板23の構造を図2、図3に示す。図2は上端板23の平面図、図3は図2のA—A'断面を表した断面図である。上端板23の内部には給排管12～16及びこれら給排管12～16に対応するマニホール17～21が以下のような配置関係で設けられている。

【0059】上端板23内部の左縁に沿って長手方向に形成した断面矩形状の開口部、及びこの開口部より送られた改質ガスを上端板23の略中央において縮流するように配置された複数のガイド部より改質ガス出口マニホール18が構成され、また縮流された改質ガスを改質ガス出口マニホール18より上端板23の外部に排気する改質ガス排気管12が設けられている。

【0060】改質ガス排気管12に対して同一線状に所定間隔を設けて配置され、上端板23の外部より内部に

CO酸化用空気を供給するCO酸化用空気供給管16、及び上端板23の内部の右縁に沿って長手方向に形成した断面矩形状の開口部、およびこの開口部に対してCO酸化用空気供給管16より供給されたCO酸化用空気が末広がり均一に流れように放射線状に配置した複数のガイド部より構成されたCO酸化用空気マニホール19が設けられている。

【0061】更に、上端板23の内部には、上縁に沿って長手方向に形成した断面矩形状の開口部、及びこの開口部より送られた燃焼ガスを、上端板23の略中央において縮流するように配置された複数のガイド部より燃焼ガス排気マニホール22が構成され、また縮流された燃料ガスを燃料ガス排気マニホール22より上端板23の外部に排気する燃焼ガス排気管15が設けられている。

【0062】改質ガス排気管12の下方には、上端板23の外部より内部にオフガスを供給するオフガス供給管13が、そして上端板23の内部の下縁に沿って長手方向に形成した断面矩形状の開口部、及びこの開口部に対してオフガス供給管13より供給されたオフガスが末広がり均一に流れように放射線状に配置した複数のガイド部より構成されたオフガス供給用マニホール20が設けられている。

【0063】オフガス供給管13と同一線状に所定間隔で上端板23の外部より内部に燃焼用空気を供給する燃焼空気供給管14が、そして上端板23の内部の下縁に沿って長手方向に形成した断面矩形状の開口部、およびこの開口部に対して供給された燃焼用空気が末広がり均一に流れように放射線状に配置した複数のガイド部より構成された燃焼用空気供給マニホール21が設けられている。

【0064】上端板23の外部には内部に向けて液体原料供給管11が立設されている。また、上端板23の外部には各辺に沿って所定間隔で取付用支柱の取付孔17が空けられている。

【0065】次に、この燃料改質装置のガスの給排気について説明する。上端板23は、液体原料、改質ガス、オフガス、空気、燃焼ガス等の流体の給排気を一括して行い、これら流体に対する給排管12～16を上端板23の中央部分に集約する。上端板23の内部には各供給管13、16、14から周囲の各マニホール20、19、21に向かって空気、オフガスが末広がり均一に広がる部分と、周囲のマニホール18、17から改質ガス、燃焼ガスが排気管12、15に縮流する部分を設ける。

【0066】マニホール17～21は、上端板23の中央部に位置する反応有効面積にガスの給排気が行われるように上端板23周囲の四辺(図2参照)に設ける。また、マニホール17～21内の流れが均一化されるように幅を十分広げたり、マニホール17～21内に流れを均一化する穴あき板24a、24b(図3

参照)を設けても良い。

【0067】上端板23の周辺部分にはその他に、下部の平板構成要素を締め付け、平板要素間のシール性を確保するための支柱取付穴17をあけ、締め付け用支柱、押え金具(バネ、ナット、ベアリング、等)を設ける。締め付け用支柱は平板の四隅とマニホールドの内部に取り付け、平板要素の有効反応面積への面圧が均等になるように締め付け荷重を調整する。

【0068】次に、燃料改質装置の平板要素の構造を液体原料加熱部1とCO酸化部5について説明する。本実施の形態に係る燃料改質装置の液体原料加熱部1と隣接するCO酸化部5の構造を図4に示す。液体原料加熱部1の内部には供給された液体原料を導入する液体流路6が複数本の細長い流路より形成されている。そして導入された液体原料は液体流路6を通過して蒸発部2に送り出される。液体原料加熱部1の底面には液体原料と改質ガスを仕切るための仕切板30が設けられている。

【0069】また、CO酸化部5の表面には、液体原料加熱部1に熱を伝える伝熱フィン27、改質ガスを液体原料加熱部1の改質ガス出口に送り出す改質ガス出口マニホールド18、改質ガスや液体原料、およびマニホールドを通じて流れる空気、オフガス、燃焼ガスが外部あるいは他の部分に漏れるのを防止するシールシート31、蒸発部2に予熱された液体原料を供給する液体供給口32が配置または形成されている。

【0070】この液体原料加熱部1とCO酸化部5の動作について説明する。メタノールと水とからなる液体原料は、上端板から液体原料加熱部1に供給され、そして隣接するCO酸化部5の出口部分を流れる改質ガスと熱交換されることにより予熱される。液体原料加熱部1は、平面内に液体原料が流れる細い液体流路26を面内に多数本設けた構造とする。液体流路26の溝幅は面内の流れを均一化するため調整される。

【0071】予熱された液体原料は、CO酸化部5の隅にある液体原料供給口32から蒸発部2に供給される。液体原料加熱部1の平板の周囲には改質ガス、オフガス、空気、燃焼ガスのマニホールドを設けている。CO酸化部5は、図4に示すように平面内に積層方向にオフセット断続面フィンを有する伝熱フィン27を設け、伝熱フィン27の内側にCO酸化触媒(図4中、図示せず)を充填する。

【0072】CO酸化触媒としては、アルミナ担体の白金、ルテニウム、パラジウム、ロジウム等の触媒を使用することができる。改質ガスは面内の伝熱フィン27とCO酸化触媒の間を流れ、改質ガス出口マニホールド18から排気される。改質ガス出口マニホールド18は上端板23と通じている。このように、改質ガスは、液体原料と熱交換し、燃料電池の動作温度である80℃近くまで冷却される。液体原料加熱部1とCO酸化部5の間には、仕切板30とシールシート31を設ける。仕切板

30は液体原料と改質ガスを仕切るためのものである。

【0073】また、改質ガスから液体原料への伝熱性を良くするため、液体原料加熱部1を上端板23の支柱によりCO酸化部5に締め付け、仕切板30と伝熱フィン27の表面を密着して接触させ、熱抵抗を少なくする。シールシート31は、外周平面から伝熱フィン(反応有効面積)およびマニホールドの部分抜き取った形状で、締め付け荷重により平板の外周部分と密着し、改質ガスや液体原料、およびマニホールドを通じて流れる空気、オフガス、燃焼ガスが外部あるいは他の部分に漏れるのを防止する。

【0074】シールシート31の材質には例えばテフロン等を用いているが、テフロン等と同等以上のシール性が保たれれば、テフロンに限定されるものではない。また、液体原料加熱部1、CO酸化部5、伝熱フィン27、仕切板30を構成する平板要素の材質は、熱伝導性が良く軽量のアルミニウム、あるいはアルミニウム合金であるのが望ましいが、アルミニウムと同等の熱伝導性、軽量化が達成されれば、アルミニウム以外の材質、例えば銅、真鍮、等の合金を使用することもできる。さらに、平板要素は周囲にマニホールド、内部に伝熱フィンを有したプレス加工、打ち抜き加工に適した形状にし、加工性、量産性を向上させる。

【0075】本実施の形態に係る燃料改質装置の蒸発部2の構造を部分斜視図を用いて図5に示す。蒸発部2は液体原料滴下板24と蒸発板29を積層して構成している。蒸発部2はメタノールと水が平面内で均一に蒸発する構造を採用する。本実施の形態は流体分散板として液体原料滴下板24を用い、平面内に供給する流量を分散し、蒸発および蒸発に伴う吸熱分布を均一化する。蒸発部2は液体原料滴下板24および蒸発板29の2つの要素で構成する。

【0076】液体原料滴下板24には、液体原料加熱部1およびCO酸化部5を通して供給された予熱された液体原料の供給口である液体原料供給口32、液体原料供給口32より供給された液体原料を平面に均一に導入し、下方の蒸発板29の平面内に液体原料を滴下する分散滴下孔39a、各分散孔39aに向かう液体原料の流量を調整する流路40が形成されている。

【0077】蒸発の面内均一化、滴下量の分散均一化を行うため、蒸発部2の液体原料滴下板24は液体流路40の溝幅、および分散孔39aの孔径を調整し、滴下量分布をほぼ均一化する。本実施の形態では、液体原料滴下板24は原料が滴下する分散孔39aを面内に25個(5列×5個)設けた構造であり、液体原料の液滴は下部に設置した蒸発板29上で蒸発し、面内の蒸発が均一化される。

【0078】また、蒸発板29の面内には多数の凹凸を有した拡大伝熱面を持った平面突起を設け、突起の間の原料滴下孔から液体原料を滴下させ、蒸発の促進を図

る。蒸発に必要な熱は、蒸発部2と隣接するCO酸化部5や熱回収部7aから供給し、蒸発板29内の多数の平面突起を通して蒸発面に供給する。

【0079】本実施の形態に係る燃料改質装置の多層改質部4と触媒燃焼部6a、6bについて説明する。燃料改質装置の多層改質部4、触媒燃焼部6a、6bの構造を図6、図7に示す。図6は多層改質部4におけるメタノール・水の蒸気、改質ガス流れを表し、図7は触媒燃焼部6a、6bにおけるオフガス、空気、燃焼ガス流れを表す。

【0080】多層改質部4において、18aは過熱蒸気供給マニホールドであり、この過熱蒸気供給マニホールド18より供給された液体原料は伝熱フィン27で個々に囲まれた複数の改質触媒33を通して改質ガス排気マニホールド19aへと改質ガスが抜ける。

【0081】また、多層改質部4は、伝熱フィン27の内側に改質触媒33を充填し、積層方向に重ねた伝熱フィン27の間に仕切板30を設けた平板要素を複数積層して構成する。改質触媒33として、アルミナ、あるいは酸化クロム担体の銅、亜鉛系触媒等を使用することができる。過熱蒸気供給マニホールド18aからメタノール・水の過熱蒸気を多層改質部4に供給する。メタノール・水の過熱蒸気は、メタノールと水蒸気を改質触媒の作用により水素と二酸化炭素に変換し、水素リッチの改質ガスにする。

【0082】本実施の形態では改質ガスを入口である過熱蒸気供給マニホールド18aから多層改質部4の各層に平行に流し、出口である排気マニホールド19aで合流させた後、つぎのシフト部4aへ供給する。改質反応に必要な熱は、多層改質部4の上下に設けた触媒燃焼部6a、6bから供給され、伝熱フィン27を介して改質触媒33に伝える。多層改質部4を触媒燃焼部により両側から加熱するので、多層改質部4の積層方向温度分布は触媒燃焼部6a、6bに隣接する上下端で温度が高く、中央部で低くなる。

【0083】積層方向の温度分布が大きいと、改質反応が不均一になり、改質率が低下する原因となるので、伝熱フィン27、仕切板30に熱伝導性の良いアルミニウムおよびその合金等を使用し、フィンの伝熱効率を高くすることにより、積層方向温度分布を小さくする。多層改質部4の積層数は、上下の触媒燃焼部6a、6bで十分改質反応熱を供給することができ、かつ、改質率を低下させない程度に積層方向温度分布を小さくすることが可能な積層数とすれば良い。

【0084】触媒燃焼部6aは図7に示すように、オフガスを供給する燃料室34a、空気を供給する空気室35aより構成する。燃料室34aと空気室35aの間に分散板37を設置し、分散板37を介してオフガスと燃焼用空気を燃焼部面内に分散供給する。各室34a、35a内には伝熱フィン27を設け、伝熱フィン27の内

側に燃焼触媒36を充填する。

【0085】燃焼触媒36としては、アルミナ担体の白金、ルテニウム、パラジウム、ロジウム等の触媒を使用することができる。オフガス燃焼に必要な電池オフガスと空気は、それぞれの供給マニホールドから別個に燃料室34a、空気室35aに供給し、分散板37の分散孔を介して面内で相互に拡散させながら燃焼を行わせる。

【0086】触媒燃焼部6a、6bの燃料室34aと空気室35aの温度は、水素濃度が高い燃料室の温度が高くなるので、燃焼熱を改質熱に有効に伝達するため、触媒燃焼部6a、6bと多層改質部4を積層する場合は、燃料室34aと改質部4が接するように配置する。オフガスと空気はそれぞれ上下2つの触媒燃焼部6a、6bに分配され、多層改質部4を両側から加熱する。下部の触媒燃焼部6bは燃料室34bと空気室35bから構成する。

【0087】次に本実施の形態に係る触媒燃焼部6a、6bについて説明する。図8は触媒燃焼部の分散板の構造、および分散孔のパターンの一例を示す。図において、37は分散板、36は燃焼触媒、39は分散孔である。この例の分散板37には燃焼触媒1個の周囲にΦ1.0mmの分散孔39を4個開けている。発明者らの試験によると、燃焼触媒36と分散孔39との位置は、燃焼触媒36により分散孔39が閉塞されるのを防ぐため、燃焼触媒36が接触する分散板位置には分散孔39を設けず、その周囲に分散孔39を設ける必要がある。

【0088】燃焼触媒36により分散孔39が閉塞されると、オフガスと空気が互いに混合拡散せず、高い燃焼率を達成することができない。分散孔39を燃焼触媒36の周囲に設ける構造にすれば、空気とオフガスが分散孔39を通して互いに拡散・混合しながら、燃焼触媒36の表面に供給されるため、高い燃焼率を達成することができる。また、分散板37によりオフガスと空気を相互に拡散させながら燃焼することにより、入口部分での過度の燃焼反応による過熱を抑え、均一な燃焼を達成する。なお、分散孔39の大きさに面内分布をもたせ、燃焼の発熱分布を改質部4の吸熱分布に合わせることでより面内温度分布を均一化することもできる。

【0089】尚、本実施の形態では、触媒燃焼部を触媒燃焼部(上)6aと触媒燃焼部(下)6bに分割し、触媒燃焼部(上)6aを蒸気過熱部3と改質部4の間に挿入したが、触媒燃焼部(上)6aを蒸発部2とシフト部4aの間に挿入して蒸発部2aにおける蒸発をより促進すると共に蒸発を安定化しても良い。

【0090】また、本実施の形態では、熱回収部を熱回収部7aと熱回収部7bに分割し、熱回収部7aをCO酸化部5と蒸発部2の間に挿入したが、熱回収部7aを蒸発部2とシフト部4aの間に挿入して蒸発部2aにおける蒸発をより促進すると共に蒸発を安定化しても良い。

【0091】実施の形態2。次に、この発明の実施の形態2に係る燃料改質装置の構成を図9により説明する。図9は各平板要素からなる積層体を対称面を境にして上下対称に2体組み合わせた燃料改質装置の構成を模式的に示す全体構成図である。図において、燃料改質装置を形成する第1の積層体、第2の積層体の各両側面に断熱材44が設けられている。図中の一点鎖線は平板要素を対称に配置する場合の対称面を表す。

【0092】この燃料改質装置は、図9に示すように第1の積層体は上端板、液体原料加熱部、CO酸化部、熱回収部、蒸発部、シフト部、蒸気過熱部、触媒燃焼部、改質部の平板要素から構成し、また第2の積層体は第1の積層面との対称面を境に改質部、触媒燃焼部、シフト部、蒸気過熱部、蒸発部、熱回収部、CO酸化部、液体原料加熱部、下端板の平板要素から構成する。即ち、対称面を境に一对の改質部あるいは触媒燃焼部を中央に積層し、その他の平板要素を積層体の上下に対称に積層し、各平板要素から成る第1の積層体、第2の積層体の各両側面には断熱材44を設ける。

【0093】この構成により、上下面あるいは側面からの放熱を少なくし、熱損失となっていた熱を燃料や空気の予熱として有効に利用することができる。なお、本実施の形態では液体原料の供給、改質ガスの排気を両端板より行っているが、どちらかの端板にまとめ、内部マニホールドから各平板要素に分歧・合流させても良い。図9にはオフガス、空気、燃焼ガスの供給・排気を図示していないが、改質ガスと同様に両端板に独立に設けても良いし、どちらかの端板にまとめても良い。

【0094】実施の形態3。次に、この発明の実施の形態3に係る燃料改質装置について説明する。本実施の形態における燃料改質装置は各平板要素の積層方向に流体の流れの折返し流路を設けて平板要素を複数積層した構造である。この構造は燃焼ガス熱回収部とメタノール・水の蒸気過熱部、CO酸化部および改質部、シフト部に適用できる。燃焼ガスの排熱を回収する方式には、本実施の形態の「流路折返し方式」の他に、排熱回収部と触媒燃焼部を面内に分割した「面分割方式」がある。

【0095】「流路折返し式」の熱回収部7の構成を図10に示す。図において、27は伝熱フィン27の断面を示し、この伝熱フィン27の表面により燃焼ガス流路を形成する。30は上下の燃焼ガス流路を仕切る仕切板、28は一方の燃焼ガス流路を流れて来た燃焼ガスを上方の燃焼ガス流路に積層方向に折り返して流す燃焼ガス流路折返し孔である。図中、燃焼ガスの流れを一点鎖線で示す。

【0096】本実施の形態は燃焼ガス流路を燃焼ガス流路折返し孔28で積層方向に折返し、折り返した燃焼ガス流路内に設けた伝熱フィン27の内側に燃焼ガスを流して熱回収を行う。燃焼ガスを各積層順に何回も折り返すことにより、燃焼ガスが熱回収する機会を増加する。

さらに、伝熱フィン27の形状にオフセット断続フィン(図4の伝熱フィン27を参照)を用いて、伝熱フィン表面に形成した境界層を次のオフセット・フィンで破断することにより燃焼ガスと伝熱フィンの対流熱伝達を促進する。

【0097】熱回収部7は下部の蒸気過熱部や上部の蒸発部とで熱交換し、蒸発や蒸気過熱に必要な熱を供給する。本実施の形態では、燃焼ガスの折返し部を6枚の平板要素で構成したが、熱回収部の積層方向温度分布は、下端の温度が適切な蒸気過熱温度に近い温度になるように、かつ、上端の温度がシフト反応に適切な温度や蒸発温度に近い温度になるように積層数および伝熱フィンの形状を調整する。

【0098】高温の燃焼ガスは熱回収部7に流れ、メタノール・水の蒸気と熱交換し、液体原料の気化に有効に使われる。熱回収部の構造は、平板要素の内部に伝熱フィン27を設けて積層したもので、燃焼ガスの高温排熱は伝熱フィン27を介して隣接する蒸発部や蒸気過熱部に伝わる。

【0099】熱回収部7を出た低温の燃焼ガスは、平板要素内部の一辺に設けられたマニホールド22を通り、低温熱回収部を経て、上端板23(図2、3参照)に取り付けられた燃焼ガス排気管15より排気する。本実施の形態では、熱回収部7の折返し流路を6枚の平板要素で積層したが、6枚に限定する必要はなく、熱回収量に見合った枚数で良い。また、燃焼ガスと蒸気を有効に熱交換するため、燃焼ガスの平板要素の間に交互に過熱蒸気部あるいは蒸発部の平板要素を配置しても良い。

【0100】実施の形態4。次にこの発明の実施の形態7に係る「流路折返し式」の蒸気過熱部とシフト部の構造を図11に示す。図において、4aはシフト部、3は蒸気過熱部、38はシフト触媒、27は伝熱フィンである。

【0101】本実施の形態では、上下2つの過熱蒸气流路で低温シフト部4aの改質ガス流路を挟み、メタノール+水の蒸気と改質ガスの折返し流路を用いて熱交換を行わせる。低温シフト部4aは内部に伝熱フィン27を設けた平板要素から構成し、伝熱フィン27の内側にシフト触媒38を充填する。シフト触媒としてCu-Zn系、Fe₂O₃-Cr₂O₃系、Pd/Al₂O₃触媒等を使用し、改質ガス中の一酸化炭素とスチームをシフト反応(CO+H₂O→CO₂+H₂)により二酸化炭素と水素に変換する。

【0102】シフト反応に伴う発熱は伝熱フィン27を通して、上下の蒸気過熱部3に伝わり、蒸気の過熱に用いる。低温シフト部4aの適切な温度を設定するため、積層数あるいは伝熱フィン27の形状(ピッチ、フィン厚さ)を調節する、または仕切板30の材質をアルミニウムとは熱伝導率の異なる材質に変える。これらの方法で適切な温度に設定できない場合、例えば低温シフト部

4aの温度が高すぎる場合は、上部の蒸気過熱部3を除去して低温シフト部4aを直接蒸発部に接触させる構成にする。

【0103】低温シフト部4aでは改質ガスが触媒層を通過するにしたがってシフト反応が進行するように入口から出口にかけて温度を低下させる。このような温度分布を実現するため、改質ガスとメタノール・水の蒸気の流れは図11に示すように対向流とする。改質ガスは低温（約200℃）の蒸気と熱交換することにより、シフト部の出口温度をシフト反応に適切な温度（200～250℃）に設定する。

【0104】実施の形態5. 次にこの発明の実施の形態5に係る燃料改質装置の多層改質部の構成を図12により説明する。図において、4は折返し流路の多層改質部であり、この多層改質部4は、図6に示す多層改質部4と同様に触媒燃焼部（上）6a、触媒燃焼部（下）6b、メタノール+水の蒸気供給マニホールド18b、伝熱フィン27、仕切板30、改質触媒33、36は燃焼触媒36、改質ガス出口マニホールド19bより構成されている。図中、メタノール+水の蒸気の流れを実線で、改質ガスの流れを破線で示す。

【0105】本実施の形態の流路折返しの多層改質部4は6層（上下二組）の平板要素より構成され、上下二組の平板要素は対称形を成す。（メタノール+水）の蒸気を蒸気供給マニホールド18bから多層改質部4の最上層と最下層に供給し、改質ガスを積層方向に折り返して多層改質部4の中央部二層から改質ガス出口マニホールド19bに流す。このような構造により原料・改質ガスの流れについても対称形を成す。燃焼触媒36で発生した熱は、伝熱フィン27、仕切板30を介して改質触媒33に伝わる。

【0106】多層改質部4の最上層と最下層は触媒燃焼部6a、6bに隣接し、多層改質部4の中では最も温度が高い。高温の多層改質部4の最上下層でより多くの改質反応を起こすことにより、触媒燃焼による発熱を改質反応の吸熱に一層有効に利用することができる。また、触媒燃焼部6a、6bから離れた低温の多層改質部4中央部から改質ガスを出すことにより改質ガス中のCO濃度が低減する。

【0107】実施の形態6. 次にこの発明の実施の形態6に係る燃料改質装置の構成を図13により説明する。図13は液体原料加熱部、CO酸化部、蒸発部の配置を示す模式図である。図において、5は流路折返しを設けた多層CO酸化部、2は蒸発部、1は液体原料加熱部である。多層CO酸化部5は改質ガスの折返し流路を設けた平板要素を積層して構成する。図中、実線は原料メタノール・水の流れ、破線は改質ガスの流れを示す。シフト部4aを出た改質ガスにはCO酸化用空気を導入する。

【0108】改質ガス中のCO酸化にはCO濃度に応じ

た適切な温度範囲があり、高濃度のCO酸化には高い温度が必要になる。また、数ppm以下の低CO濃度を達成するには、改質ガス中の水素と二酸化炭素が反応して一酸化炭素と水が生成する逆シフト反応（ $H_2 + CO_2 \rightarrow CO + H_2O$ ）を抑制するため、低い温度が必要になる。

【0109】従って、発明者らの試験によると、多層CO酸化部5の温度分布はCO濃度の高い入口部分を約240℃、CO濃度の低い出口部分を約110℃に設定すれば、数ppm以下のCO濃度を達成できる。また、多層CO酸化部5の入口温度を250℃以上にすると、CO酸化用の酸素のほとんどが水素の酸化に消費され、CO酸化が行われなくなる。

【0110】本実施の形態では図13に示すように多層CO酸化部5の入口部分を蒸発部2と隣接して配置し、出口部分を液体原料加熱部1と隣接して配置することにより、多層CO酸化部5の温度分布をCO酸化に適切な温度範囲に設定する。また、多層CO酸化部5の入口部分ではCO酸化による発熱を蒸発に利用するとともに、発熱による入口部分の温度上昇を250℃以下に抑える。

【0111】多層CO酸化部5の出口部分では改質ガスと液体原料の熱交換により、改質ガスを燃料電池の動作温度に近い温度（約110℃）まで下げるとともに、液体原料を予熱する。このように、多層CO酸化部5に入口が高温で出口が低温になるように積極的に温度分布をつけることにより、高温の入口では反応速度を増加させて高いCO濃度の酸化を促進し、低温の出口では逆シフト反応によるCO生成を抑制して改質ガス中のCO濃度を低減する。これより、温度分布をつけた多層CO酸化部5は、等温のCO酸化反応器に比べてより一層のCO濃度の低減が可能になる。

【0112】本実施の形態における流路折返し多層CO酸化部5の断面構造を図14に示す。図において、25はCO酸化触媒、27は伝熱フィンである。図中、実線の矢印は改質ガスの流れを示す。図では改質ガスの流れを図示するため、一部のCO酸化触媒と伝熱フィンだけを示し、他の部分を省略したが、有効反応部の全面と積層方向の全ての平板要素にCO酸化触媒25と伝熱フィン27を設けている。

【0113】CO酸化触媒として、アルミナ担体の白金、ルテニウム、パラジウム、ロジウム等の触媒を用いることができる。図のように本実施の形態の多層CO酸化部は積層方向に伝熱フィン27を有し、伝熱フィン27の内側にCO酸化触媒25を充填した複数の折返し流路を積層して構成したので、CO酸化による発熱は伝熱フィン27を通して、隣接する蒸発板に伝わり蒸発に必要な熱として利用されるとともに、積層数を調整することによりCO酸化に適切な温度分布をつけ、出口CO濃度を許容レベル数ppm以下にまで低減できる。

【0114】実施の形態7。次に、この発明の実施の形態7に係る燃料改質装置の他の構成のCO酸化部を図15の(a)により説明する。同図(a)は液体原料加熱部、CO酸化部、熱良導体、熱絶縁体、蒸発部の配置を示す模式図である。図において、5a、5b、5cはCO酸化部、2は蒸発部、1a、1bは液体原料加熱部、45は熱良導体(図中ハッチングで示す)、46は熱絶縁体である。図中、実線は液体原料であるメタノール・水の流れ、破線は改質ガスの流れを示す。

【0115】本実施の形態では、CO酸化部5a、5b、5cの積層方向および流れ方向に温度分布をスムーズにつけるため、同図(a)に示すように多層化したCO酸化部5a、5b、5cの間に液体原料加熱部1a、1b、蒸発部2を配置し、熱交換を促進する境界面の改質ガスと液体原料・蒸気の流れを対向流にする。

【0116】CO酸化部出口5aでは改質ガスが液体原料と熱交換し、燃料電池の動作温度に近い温度まで下げる必要がある。このため、熱交換を促進したい液体原料加熱部1aとCO酸化部5aの境界には熱良導体45を設ける。一方、一度熱交換して高温になった液体原料加熱部1bがCO酸化部5aと熱交換を避けるため、液体原料加熱部1bとCO酸化部5aの境界には熱絶縁体46を設ける。

【0117】予熱された液体原料加熱部1bはその直下のCO酸化部5bとの熱交換を促進するため、その境界に熱良導体45を設ける。このように、熱絶縁体46と熱良導体45をCO酸化部5aと液体原料加熱部1aの境界で交互に配置することにより、熱を上から下に効率良く移動させ、CO酸化部5の積層方向にスムーズな温度分布をつける。

【0118】更に、流れ方向にも効率の良い熱交換を行わせるため、熱交換を促進したい境界(熱良導体)で改質ガスの流れを液体原料・蒸気の流れに対して対向流にする。一方、熱交換を避けたい境界(熱絶縁体)で改質ガスの流れを液体原料・蒸気の流れに対して並行流にする。なお、境界面に設ける熱良導体45として、熱伝導性の良いアルミニウムおよびアルミニウム合金、銅等の仕切板を用いることができる。境界面に設ける熱絶縁体46としては、テフロンシート、ステンレスの仕切板、金属表面に絶縁性に優れた樹脂をコーティングした部材等を用いることができる。

【0119】同図(b)に簡略化したCO酸化部の構成を示す。同図(a)の様に複雑にしなくてもCO酸化部を折り返し部2層で構成し、上下に液体原料加熱部蒸発部を設けた簡略化した構成で、境界部に熱良導体45と熱絶縁体46を設けることにより、CO酸化部の積層方向にスムーズな目的の温度分布をつけることができる。

【0120】実施の形態8。次にこの発明の実施の形態8に係る燃料改質装置に係るCO酸化部5の空気導入方法について説明する。図16はCO酸化用空気分散板を

設けたCO酸化部の構成を示す模式図である。図において、48a~48cは改質ガス室、48a~47cはCO酸化用空気室、49は分散板である。図中、実線はCO酸化用空気の流れ、破線は改質ガスの流れを示す。

【0121】本実施の形態のCO酸化部5は、改質ガスが主に流れる改質ガス室48a~48c、CO酸化用空気が主に流れるCO酸化用空気室47a~47c、改質ガスと空気が分散孔を通して相互に拡散する分散板49a~49cを複数積層して構成する。改質ガスをCO酸化部5の改質ガス室48aに導入し、空気をCO酸化用空気室47aに導入する。

【0122】改質ガスと空気は分散板49aを通して互いに拡散・混合しながら、CO酸化部面内に分散供給し、CO酸化触媒により改質ガス中のCOを酸化する。改質ガスとCO酸化用空気の流れを並行流とし、改質ガスの流れに沿ってCO酸化用空気を供給し、CO濃度が高いCO酸化部入口で酸素濃度を高くする。改質ガスは平板要素でなる改質ガス室48aの端部のマニホールドで上方に流れ、改質ガス室48bの入口では反転して改質ガス室48aと逆方向に流れる。

【0123】空気は平板要素47aの端部で反転して、上部に折り返し、分散板49bを通して改質ガスと相互に拡散・混合する。このように、CO酸化用空気は平板要素の端部にて折り返し、分散板を介して改質ガスと隣接する面にて、相互に拡散・混合することにより、改質ガスの流れ方向に入口が高濃度で、出口が低濃度になる酸素濃度の分布をもたせ、改質ガス中のCOを効率よく酸化する。

【0124】本実施の形態は、改質ガス中にCO酸化用空気を分散供給する手段について説明するものであるが、CO酸化部5の温度分布との関連について以下に述べる。実施の形態7で述べたようにCO酸化部5には入口が高温で出口が低温の温度分布をつけるのが望ましい。

【0125】改質ガスがCO酸化部5に入る前に全ての空気を改質ガスと予混合し、CO酸化部5での空気の分散供給を止めてしまうと、温度の高い入口部分でほとんどの酸素が消費され、出口部分ではCO酸化に必要な酸素が欠乏し、改質ガス中の低CO濃度を達成することができなくなる。高温の入口部分で消費される酸素は、CO酸化よりも水素酸化に多く消費され、水素損失の原因にもなる。

【0126】従って、温度分布をつけたCO酸化部5には、等温反応器以上にCO酸化用空気を分散させ、低温の出口部分にも確実にCO酸化用空気(酸素)を供給する必要がある。流れ方向のCO酸化用空気の流量分布は、例えば、反応速度の温度依存性(アレニウス・プロットの活性化エネルギー)により温度に応じた反応速度に見合う空気流量を一定の空気比で供給する方法がある。

【0127】あるいは、低温の出口部分で触媒表面上に酸素を確実に供給するため、CO濃度に対する空気比を入口より出口で高く設定する方法もある。例えば、図17に示すようにCO酸化部入口では5,000ppmのCO濃度に対して酸素濃度10,000ppm（空気比 $\mu=4$ ）になるように設定し、かつ、CO酸化部出口近くでは数ppmのCO濃度に対して酸素濃度100ppm程度（空気比 $\mu=10$ 以上）に設定する方法もある。

【0128】設定した流れ方向の空気流量分布は、分散板に設ける分散孔の孔径を変化させることにより、比較的容易に調節することができる。分散孔の孔径は、分散板49a～49eのCO酸化部の入口から出口に向けて小さくなるように分布をもたせる。分散孔の平面配置は実施の形態1の触媒燃焼部の分散孔の孔パターン（図8参照）で示したようにCO酸化触媒により分散孔が閉塞されない配置とする。

【0129】このように、本実施の形態をCO酸化部の空気導入部に適用すれば、B. P. S社により提案された従来の二次空気分散手段に比べてシンプルな構造で、しかも複雑な流量の制御を伴うことなく、CO酸化用空気を確実に分散供給し、かつ、分散孔の調整により流れ方向のCO濃度に見合った適切な空気比を任意に設定することができる。

【0130】実施の形態9。次に、この発明の実施の形態9に係る燃料改質装置の蒸発部および面分割熱回収部の構造を図18により説明する。図18は熱回収部の平面内を蒸発用触媒燃焼部と燃焼ガス熱回収部に面分割した面分割熱回収部および蒸発部の構造を模式的に示す斜視図である。図において、41は面分割熱回収部、42は燃焼ガス熱回収部、43は蒸発用触媒燃焼部、29は蒸発板、29aは蒸発面である。

【0131】図中、面分割熱回収部内部の実線の矢印は触媒燃焼部に供給する空気の流れを示し、破線の矢印は電池オフガスの流れを示す。一点鎖線の矢印は燃焼ガスの流れを示し、ここには上流側の触媒燃焼部で発生した燃焼ガスを流す。また、蒸発部の蒸発面29aの面上の大きな矢印で蒸気の流れを示す。

【0132】本実施の形態の面分割熱回収部41は図18に示すように面内を5分割し、面内の3/5を蒸発用触媒燃焼部43に、面内の残り2/5を燃焼ガス熱回収部42に割り当てた。蒸発用触媒燃焼部43と燃焼ガス熱回収部42は内部に伝熱フィンを設けた平板要素で構成し、分割した蒸発用触媒燃焼部43と燃焼ガス熱回収部42の間にシール部分を設け、それぞれの燃焼ガスを出口のマニホールドで合流させる。

【0133】燃焼ガス熱回収部42には改質用触媒燃焼部の燃焼ガスを流し、排熱を回収する。また、合流した燃焼ガスは、これより下流の他の熱回収部に流れ、そこで低い温度の排熱が回収される。一方、液体原料を蒸発部に供給し、蒸発面上で蒸発させる。液体原料の蒸発

は、液体の種類（水、メタノール、その他アルコール、およびアルコール水溶液）により、蒸発に適した温度が異なることが知られている。

【0134】したがって、本実施の形態における面分割熱回収部41は蒸発用触媒燃焼部43と燃焼ガス熱回収部42の面積割合を液体原料の種類に応じて蒸発温度が適切な温度になるように設定することができる。本実施の形態では、平面内を5分割し、蒸発用触媒燃焼部43の面積割合を3/5にしているが、蒸発温度の低い液体では蒸発用触媒燃焼部43の面積割合を小さくし、蒸発温度の高い液体では蒸発用触媒燃焼部43の面積割合を大きくすれば良い。

【0135】また、蒸発部の蒸気の流れと面分割熱回収部41の蒸発用触媒燃焼部43と燃焼ガス熱回収部42の位置関係は、図18に示すように蒸気の流れに沿って蒸発用触媒燃焼部43と燃焼ガス熱回収部42が面上に交互に現れるように配置する。これにより、燃焼ガス熱回収部42の蒸発面上で熱回収だけでは十分に蒸発しない液滴が蒸気の流れに沿って蒸発用触媒燃焼部43の蒸発面上に移動し、燃焼熱により確実な蒸発が行われる。

【0136】実施の形態10。次に、この発明の実施の形態10に係る燃料改質装置の蒸発部、面分割熱回収部及びCO酸化部の構成を図19により説明する。本実施の形態は液体原料がメタノールの場合で、蒸発部をメタノールと水を別個に蒸発させるように2段構成とする。図19は2段化した蒸発部（液体原料蒸発部、水蒸発部）の直ぐ下に面分割熱回収部を設け、2段化した蒸発部の間と各蒸発部の両側にCO酸化部を3段化して設けた構成を示す模式図である。図において、2aはメタノール（液体原料）蒸発部、41aはメタノール蒸発部2aの真下に設けた2段目面分割熱回収部、2bは水蒸発部、41bは水蒸発部2bの真下に設けた1段目面分割熱回収部である。

【0137】図では近接する他の平板要素の配置も示す。これら平板要素の積層順序としては、1は液体原料加熱部、5cはCO酸化部3段目、5bはCO酸化部2段目、5aはCO酸化部1段目、4aはシフト部、3は蒸気過熱部である。CO酸化部2段目5bはメタノール（液体原料）蒸発部2aと水蒸発部2bとの間に、そしてCO酸化部2段目5cはメタノール（液体原料）蒸発部2aの上方に、CO酸化部2段目5aは1段目面分割熱回収部41bを介して水蒸発部2bの下方に積層されている。

【0138】以下、本実施の形態の動作について説明する。メタノールを水とは別個に液体原料加熱部1に供給され、予熱後メタノール蒸発部2aに導入される。そして、液体メタノールは、メタノール蒸発部2aにおいて平板内に分散供給し滴下させて、面内で均一な蒸発を行わせる。メタノールの気化温度は65℃であるが、発明者らがメタノールの液滴を蒸発面上に滴下させ、液滴が

蒸発・消滅する時間を測定した結果、メタノールの蒸発を短時間で終了させるには100℃の温度が必要であることが分かった。

【0139】メタノール蒸発部2aの温度を蒸発に適切な温度に設定するため、蒸発に必要な熱を供給し、かつ温度を設定する機能を持った平板要素が必要になる。本実施の形態では、メタノール蒸発部2aの直ぐ下に実施の形態9で述べた2段目面分割熱回収部41aを設け、蒸発用触媒燃焼部と燃焼ガス熱回収部の面積割合を調整して、最適なメタノール蒸発温度を設定する。図では面内を5分割し、蒸発用触媒燃焼部と燃焼ガス熱回収部を2:3の割合で配分した。

【0140】また、燃焼ガス熱回収部の蒸発面上で十分に蒸発しないメタノール液滴を蒸気の流れに沿って蒸発用触媒燃焼部の蒸発面上に移動させ、蒸発が確実に行われるように面内では燃焼ガス熱回収部と蒸発用触媒燃焼部を交互に配置する。蒸発したメタノールは平板要素の端部に設けた蒸気マニホールドを通して、蒸気過熱部3に流れる。本実施の形態では、メタノール水蒸気改質に必要な水をメタノールとは別個に水蒸発部2bに供給する。

【0141】燃料電池と連携したメタノール改質システムでは、水は燃料電池の内部で生成されるので、システムの外から供給する必要はなく、液体原料としてメタノールだけをタンクに貯蔵することにより、タンクの容量を小さくすることができる。電池で生成した水は、電池の動作温度80℃近くまで予熱されており、そのまま水蒸発部2bに供給し、水の蒸発を行わせる。

【0142】水の気化温度は100℃であるが、発明者らが行った蒸発時間の測定によれば、180℃以上の温度が必要であった。水蒸発部2bの温度を水の蒸発に適切な温度に設定するため、メタノール蒸発部と同様に水蒸発部2bの直ぐ下に1段目面分割熱回収部41bを設ける。図19では、蒸発用触媒燃焼部と燃焼ガス熱回収部の面積割合を3:2に配分し、2段目面分割熱回収部41aに比べて蒸発用触媒燃焼部の面積割合を増加して、水の蒸発温度を180℃に設定する。

【0143】なお、蒸発用触媒燃焼部と燃焼ガス熱回収部の分割数、面積割合は、本実施の形態に限定するものではなく、安定した蒸発が得られるようにその割合を変えても良い。面分割熱回収部の面内配置は、面内で蒸発用触媒燃焼部と燃焼ガス熱回収部を交互に配置し、水蒸気の流れに沿って燃焼ガス熱回収部と蒸発用触媒燃焼部の蒸発面が交互に現れ、残った水滴を確実に蒸発するように配置する。蒸発した水蒸気は平板要素の端部に設けた蒸気マニホールドでメタノール蒸気と混合し、蒸気過熱部3へと導かれる。

【0144】本実施の形態のCO酸化部5a~5cは、図19に示すように3段構成とし、2段化した蒸発部2a、2bの間、および蒸発部2a、2bの両側に設け

る。構成図の横には積層方向の温度分布を示す。蒸気過熱部3との熱交換によりシフト部4aの温度を250℃に設定し、面分割熱回収部41b、41aを用いて水蒸発部温度を180℃、メタノール蒸発部温度を100℃に設定する。

【0145】改質ガスはシフト部4aからCO酸化部1段目5aを通り、その温度分布は図に示すようにシフト部温度と水蒸発部温度が所定の温度に設定されれば、250~180℃の温度に収まる。つぎに、改質ガスはCO酸化部2段目5bを通る。この温度分布も水蒸発温度とメタノール蒸発温度の間180~100℃の温度に収まる。改質ガスはCO酸化部3段目5cに流れ、この温度分布も100℃~60℃程度の温度に収まる。

【0146】このように、本実施の形態の構成ではメタノールと水の蒸発部の2段化により、2種類の液体（メタノールと水）の蒸発現象を利用した異なった2つの温度レベルをCO酸化の適切な温度範囲の中で設定可能になり、CO酸化部の全体の温度分布の中にCO酸化に適切な温度範囲を確実に収めることができる。さらに、負荷変動などによりメタノール流量や改質ガス流量に変化が生じた場合でも、熱容量が大きい2つの蒸発部がCO酸化部の内部に存在することによりCO酸化部の安定した温度分布の設定が可能になる。

【0147】上記各実施の形態では、液体原料を水とアルコールで説明したが、液体原料を水と炭化水素にしてもよい。

【0148】

【発明の効果】請求項1の発明によれば、液体原料加熱部、CO酸化部、蒸発部、熱回収部、シフト部、蒸気過熱部、改質部、触媒燃焼部の平板要素を一体化し、平板要素の積層順序を決めて積層方向に沿って連続して滑らかな温度分布をつけることで、低温の液体原料、過熱蒸気、燃焼用空気と、高温の改質ガス、燃焼ガスとを伝熱フィンを介して有効に熱交換できると共に、各平板要素の機能に適した積層方向温度分布を実現することができるという効果がある。

【0149】また、液体原料加熱部、CO酸化部、蒸発部、熱回収部、シフト部、蒸気過熱部、改質部、触媒燃焼部の平板要素を一体化しことにより、改質ガス、燃焼ガスと液体原料の有効な熱交換が可能になり、外部の熱交換器を不要にして、装置全体の大巾なコンパクト化を達成することができ、更に、周囲にマニホールド、内部に伝熱フィンを有した平板要素はプレス・打ち抜き加工に適したアルミニウム等の合金製にできることで、加工性、量産性に適した燃料改質装置を提供することができるという効果がある。

【0150】請求項2の発明によれば、触媒燃焼部を複数個に分割し、改質部と蒸気過熱部の間に挿入し、改質部を触媒燃焼部の燃料室と接して積層したので、安定した蒸気の供給、安定した蒸気過熱を確実にし、改質部

へ触媒燃焼部の熱を有効に伝達することができるという効果がある。

【0151】請求項3の発明によれば、触媒燃焼部を複数個に分割し、蒸発部とシフト部の間に挿入し、蒸発部を触媒燃焼部の燃料室と接して積層したので、安定した蒸気の供給、安定した蒸気過熱を確実にを行い、蒸発部へ触媒燃焼部の熱を有効に伝達することができるという効果がある。

【0152】請求項4の発明によれば、熱回収部を複数個に分割し、蒸発部とCO酸化部の間に挿入し積層したので、安定した蒸気の供給を行うとともに、CO酸化部の過冷却を避けてCO酸化部を適切な温度に保つことができるという効果がある。

【0153】請求項5の発明によれば、熱回収部を複数個に分割し、蒸発部とシフト部の間に挿入し積層したので、安定した蒸気の供給、安定した蒸気過熱を確実にを行い、蒸発部へ熱回収部の熱を有効に伝達することができるという効果がある。

【0154】請求項6の発明によれば、触媒燃焼部、改質部、蒸気過熱部、熱回収部、シフト部、CO酸化部、液体原料過熱部の平板要素を積層し、改質部あるいは改質用触媒燃焼部を積層体の中央に設け、その他の平板要素を改質部あるいは改質用触媒燃焼部の上層、下層に一对一対称形に配置し、積層体の各側面に断熱材を設けたので、上下面あるいは側面からの放熱ロスを少なくすることができるという効果がある。

【0155】請求項7の発明によれば、熱回収部、CO酸化部および改質部を改質・燃焼ガスの流れに沿って折返し流路を設けた平板要素を複数積層して構成したので、伝熱および反応のために有効な面積を拡大することができるため、燃焼ガス排熱の有効利用が可能にでき、且つ、反応に必要な十分な触媒量を確保し反応率を向上させることができるという効果がある。

【0156】また、折返し流路を設けた改質部では、高温の触媒燃焼部に隣接する改質部の両端部に最初にメタノール+水蒸気を流すことにより、高温部分で多くの改質反応を生じさせ、触媒燃焼による発熱を改質反応の吸熱に一層有効に利用することができる共に、低温の改質部中央部から改質ガスを流出することにより改質ガス中のCO濃度を低減することができるという効果がある。

【0157】請求項8の発明によれば、CO酸化部に入口が高温で出口が低温になる温度分布をつけることにより、高温の入口では反応速度を増加させてCOの酸化を促進し、また低温の出口では逆シフト反応によるCO生成を抑えて一層の低CO濃度化を達成することができるという効果がある。

【0158】また、改質ガスと液体原料の境界面には流れに応じて熱の良導体および絶縁体を設け、一度熱交換して高温になった液体原料が再び、改質ガスと熱交換し

て改質ガスが温度上昇するのを阻止することができるため、改質ガスの熱交換を促進させてCO酸化部に有効に温度分布をつけることができるという効果がある。

【0159】請求項9の発明によれば、CO酸化用空気の流れ方向流量分布を制御するため、CO酸化部の内部に多数の分散孔を配列した空気分散板を設け、積層方向に空気と改質ガスの相互拡散を行わせ、積層方向のガス通過量分布を分散孔の形状と分散孔に至る流体流路の抵抗により制御することで、CO酸化部流れ方向の全域に渡ってCO酸化に必要な空気を確実に供給し、改質ガス中のCO濃度を燃料電池の許容レベルまで低減することができるという効果がある。

【0160】請求項10の発明によれば、平面内を蒸発用触媒燃焼部と燃焼ガス熱回収部に面分割して構成したので、燃焼ガスの排熱を液体原料の蒸発に有効に利用できるという効果がある。また、蒸発面上の蒸気の流れに沿って蒸発用触媒燃焼部と燃焼ガス熱回収部が面上に交互に現れるように配置したので、液体原料を安定して確実に蒸発できるという効果がある。また、上流の触媒燃焼部の燃焼ガスをまとめて燃焼ガス熱回収部に供給することで有効な熱回収を行うことができるという効果がある。

【0161】請求項11の発明によれば、面分割熱回収部における蒸発用触媒燃焼部と燃焼用ガス回収部の面積割合を変えて液体原料に応じた蒸発温度を設定することで、液体原料の種類に応じた適切な蒸発温度を設定することができるという効果がある。

【0162】請求項12の発明によれば、蒸発部を液体原料と水の2段構成としたので、各々適切な蒸発温度を設定でき、液体原料と水の蒸発を安定して行わせることができる。また、CO酸化部を3段構成にし、2段の蒸発部の間とその両側にCO酸化部を設けることにより、CO酸化部全体の温度分布の中にCO酸化に適切な温度範囲を確実に設定し、負荷変動などにより流量に急激な変化が生じた場合でも、熱容量の大きい2つの蒸発部がCO酸化部の内部に存在するためCO酸化部の安定した温度分布の設定が可能になり、且つ、低CO濃度の改質ガスを安定して燃料電池に供給することができるという効果がある。

【0163】請求項13の発明によれば、燃焼ガス回収部に対する蒸発用触媒燃焼部の面積割合を蒸発温度の低い液体原料蒸発部の近接部分で小さくし、蒸発温度の高い水蒸発部の近接部分では大きくしたことで、それぞれの液体に適切な蒸発温度を設定できるという効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施の形態1による燃料改質装置の基本的構成を示す構成図と積層方向の温度分布を示す図である。

【図2】 本発明の実施の形態1に係る燃料改質装置の

上端板を上から見た平面図である。

【図3】 本発明の実施の形態1による燃料改質装置の上端板を示す断面図である。

【図4】 本発明の実施の形態1に係る液体原料加熱部とCO酸化部（出口部分）の平板要素の構造を示す斜視図である。

【図5】 本発明の実施の形態1に係る蒸発部の構造を示す斜視図である。

【図6】 本発明の実施の形態1に係る改質部の構造と改質ガスの流れを示す模式図である。

【図7】 本発明の実施の形態4に係る触媒燃焼部の構造とオフガス、空気、燃焼ガスの流れを示す模式図である。

【図8】 本発明の実施の形態1に係る触媒燃焼部の分散板の形状を示す図である。

【図9】 本発明の実施の形態2に係る燃料改質装置の上下対称配置を示す模式図である。

【図10】 本発明の実施の形態3による燃焼ガス熱回収部の構造を示す断面図である。

【図11】 本発明の実施の形態4によるシフト部の構造を示す断面図である。

【図12】 本発明の実施の形態5による折返し改質部の構造と改質ガスの流れを示す断面図である。

【図13】 本発明の実施の形態6による液体原料・蒸気および改質ガスの流れを示す模式図である。

【図14】 本発明の実施の形態6によるCO酸化部の構造を示す断面図である。

【図15】 本発明の実施の形態7によるCO酸化部の熱良導体と熱絶縁体の配置、および熱の流れを示す模式図である。

【図16】 本発明の実施の形態8によるCO酸化部の空気導入方法、およびCO酸化用空気および改質ガスの流れを示す模式図である。

【図17】 本発明の実施の形態8によるCO酸化部流

れ方向のCO濃度分布および酸素濃度分布を示す図である。

【図18】 本発明の実施の形態9による面分割熱回収部、蒸発部の構造と空気、オフガス、燃焼ガスおよび蒸気の流れを示す斜視図である。

【図19】 本発明の実施の形態10による2段化蒸発部と3段化CO酸化部の配置および積層方向温度分布を示す模式図である。

【図20】 従来のモジュール等温反応器、モジュール熱回収装置を示すシステム構成図である。

【図21】 従来のモジュール等温反応器の断面図である。

【図22】 従来のモジュール等温反応器の伝熱流体流路の断面図である。

【図23】 従来のモジュール等温反応器の積層方向組立図である。

【図24】 従来の選択性酸化反応器の組み立てた状態での横断面図である。

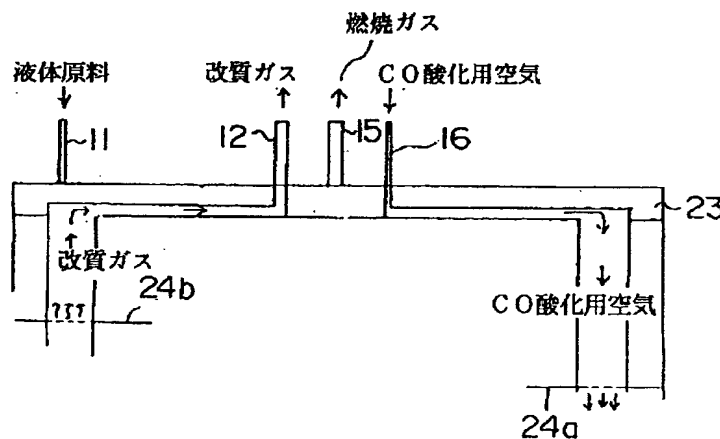
【図25】 従来の選択性酸化反応器の触媒床の長さに沿った改質ガス中のCO濃度を示す。

【図26】 従来のメタノール改質器の構造を示す模式図である。

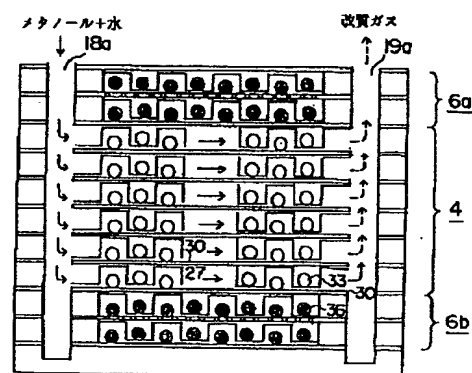
【符号の説明】

1 液体原料加熱板、2 蒸発部、2a 液体原料蒸発部、2b 水蒸発部、3 蒸気過熱部、4 改質部、6 触媒燃焼部、4a シフト部、5 CO酸化部、7 熱回収部、18a、19a、20、21、22 給気・排気マニホールド、27 伝熱フィン、25 CO酸化触媒、36 燃焼触媒、38 シフト触媒、33 改質触媒、39 分散孔、41 面分割熱回収部、42 燃焼ガス熱回収部、43 蒸発用触媒燃焼部、45 熱良導体、46 熱絶縁体、47 CO酸化用空気室、48 改質ガス室、49 CO酸化用空気分散板。

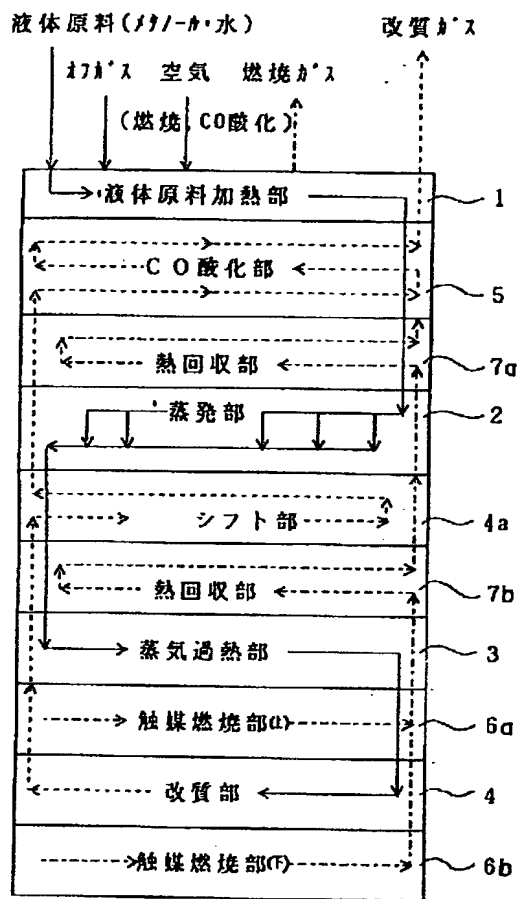
【図3】



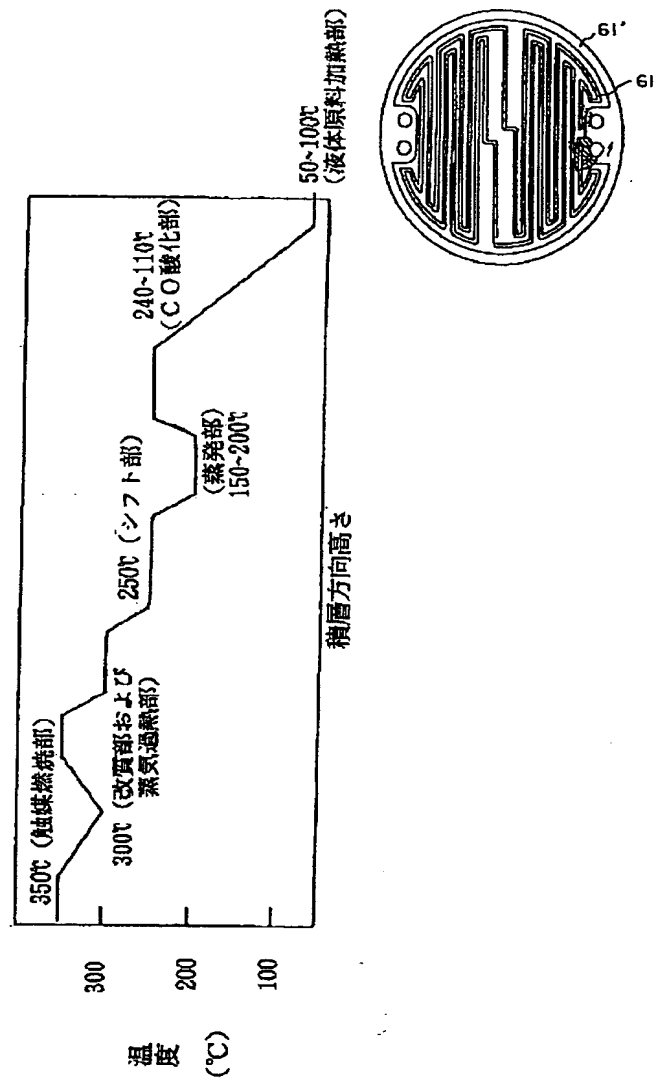
【図6】



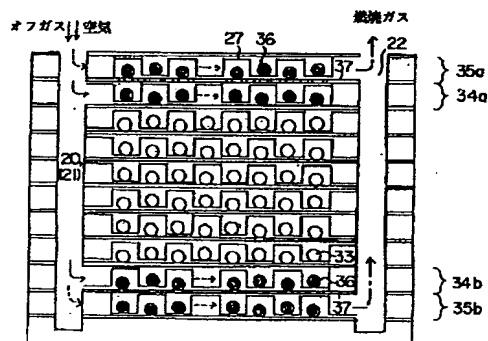
【図1】



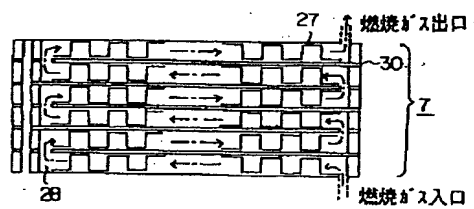
【図2】



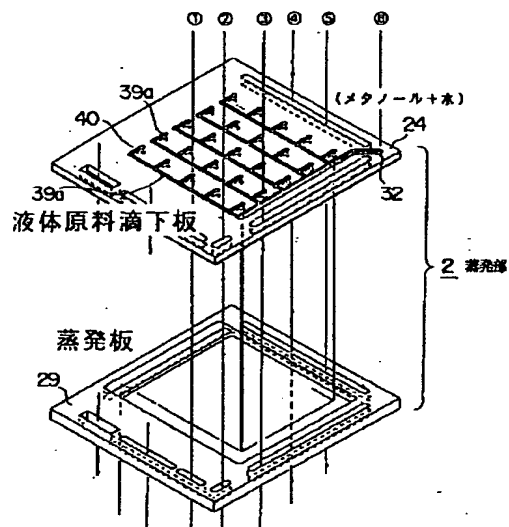
【図7】



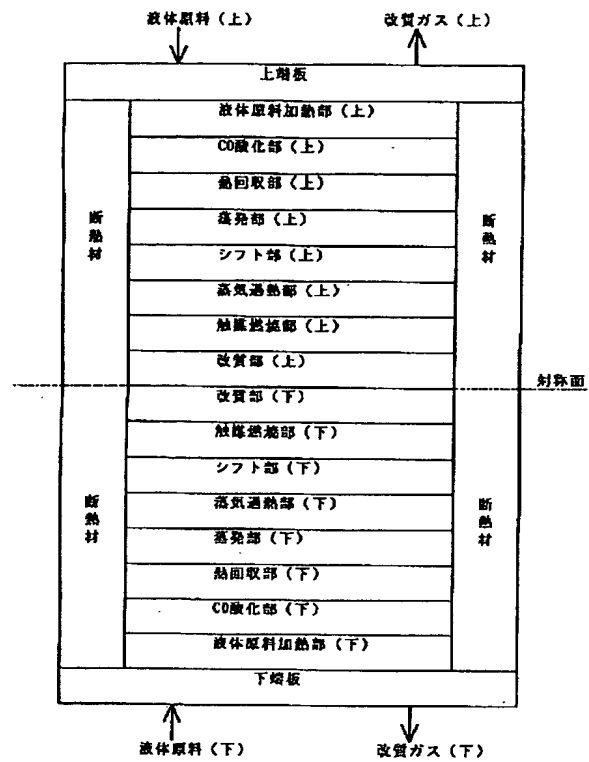
【図10】



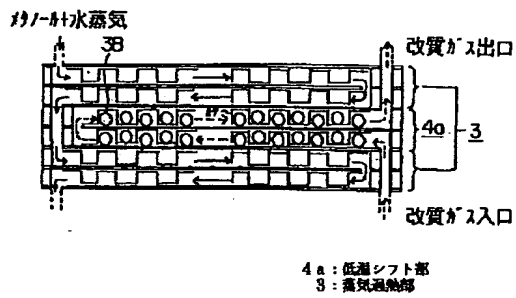
【図5】



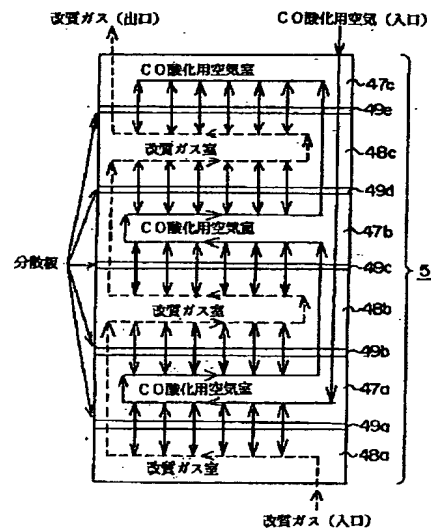
【図9】



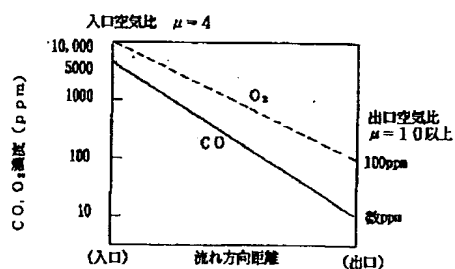
【図11】



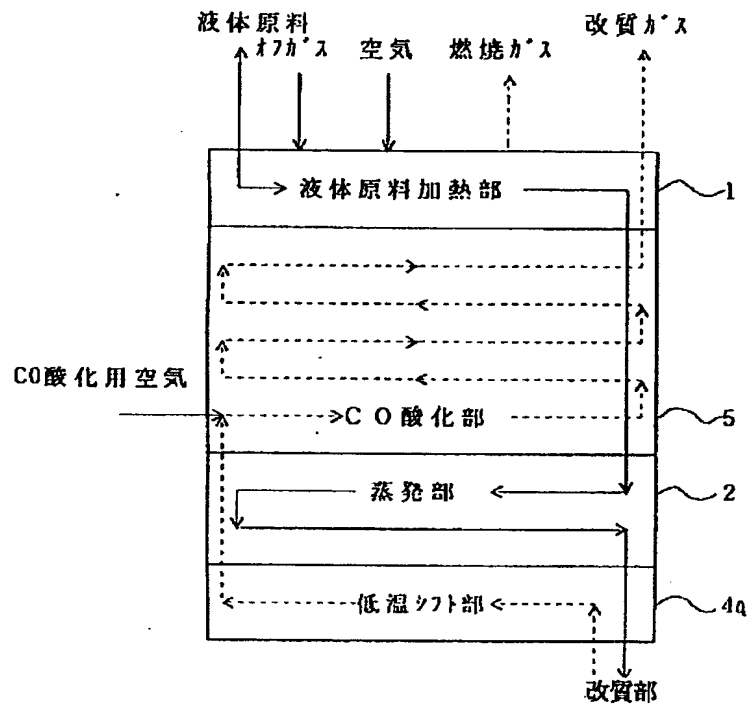
【図16】



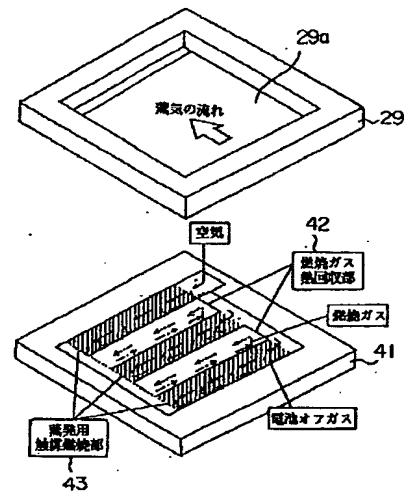
【図17】



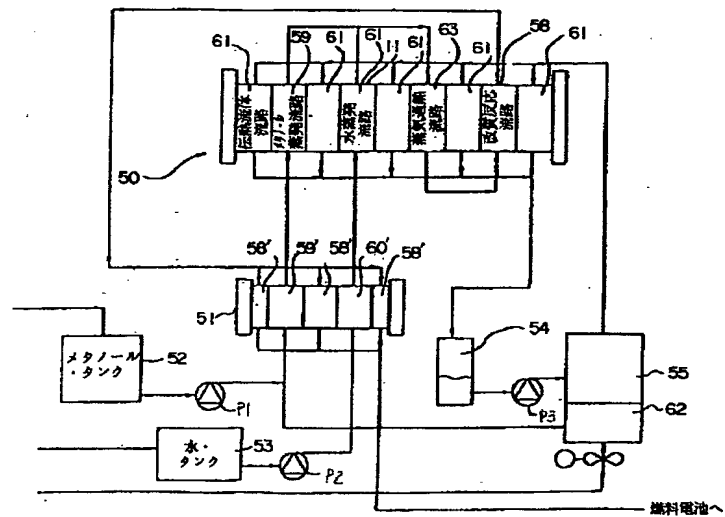
【図13】



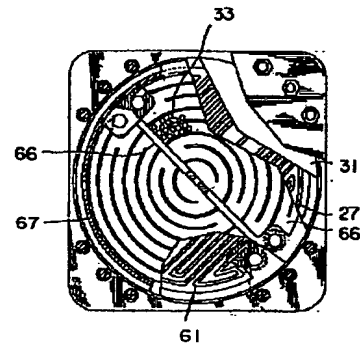
【図18】



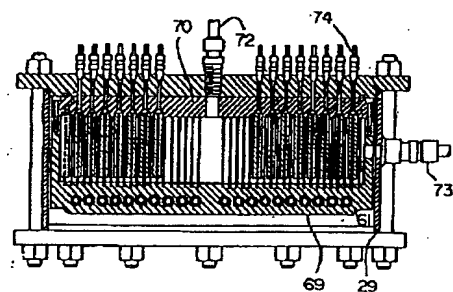
【図20】



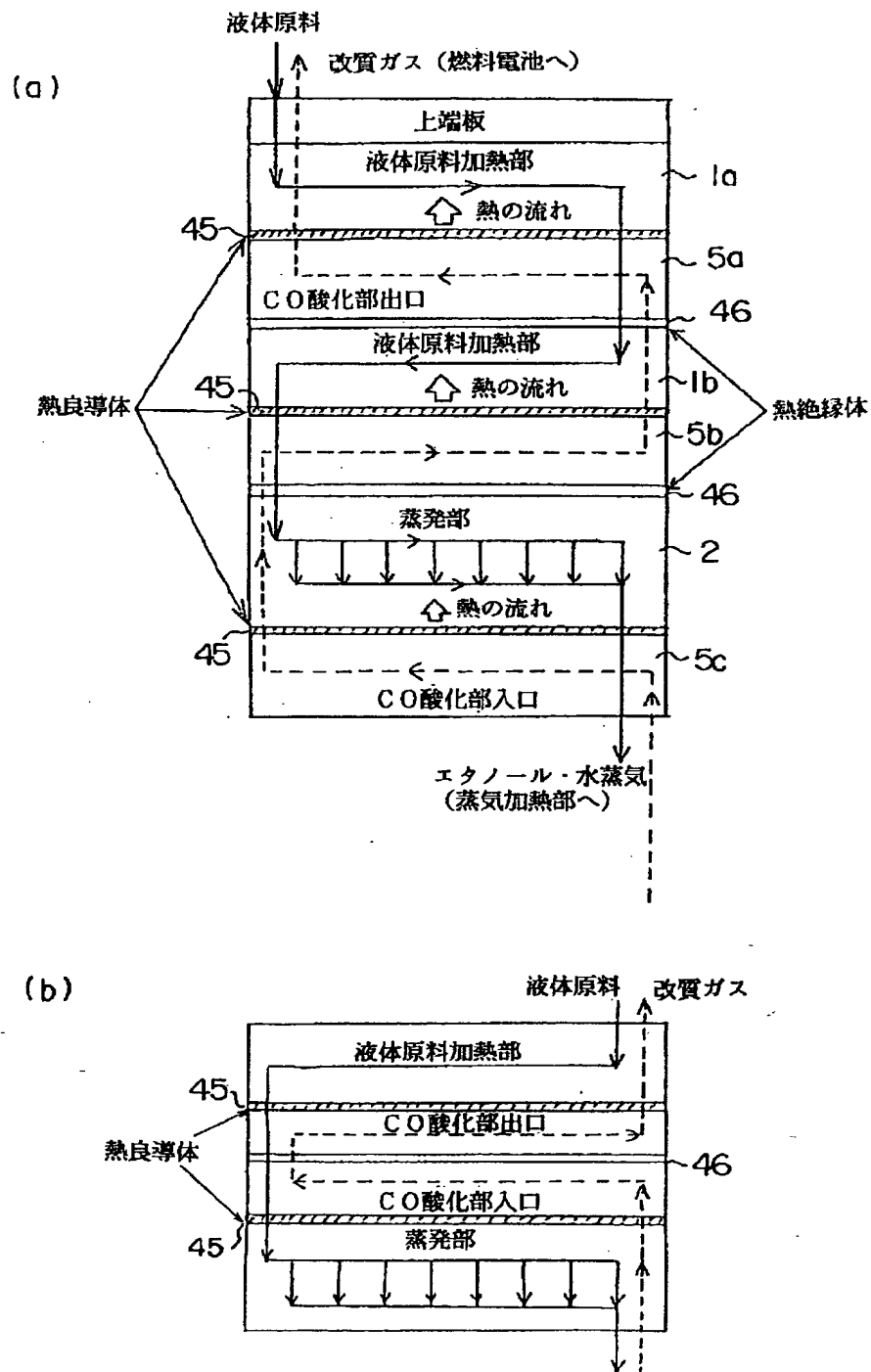
【図21】



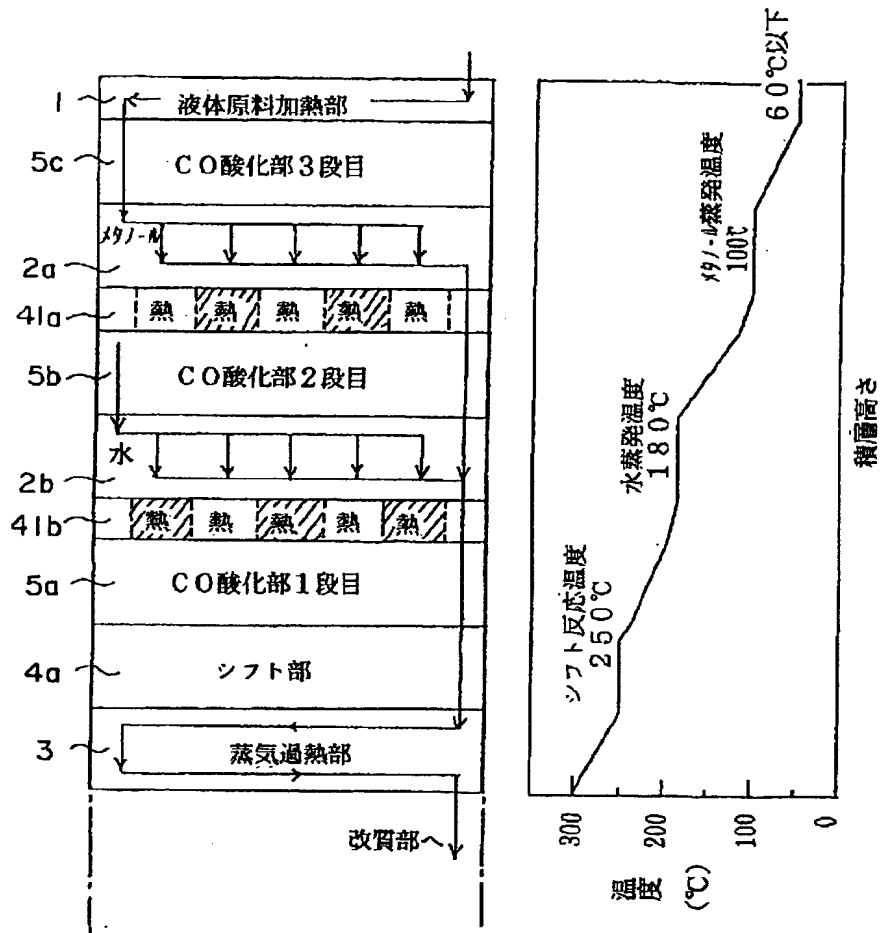
【図24】



【図15】



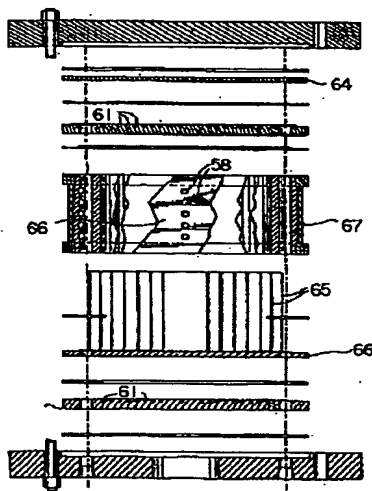
【図19】



熱：面分割熱回収部の燃焼ガス熱回収部分
 燃：面分割熱回収部の蒸発用触媒燃焼部分

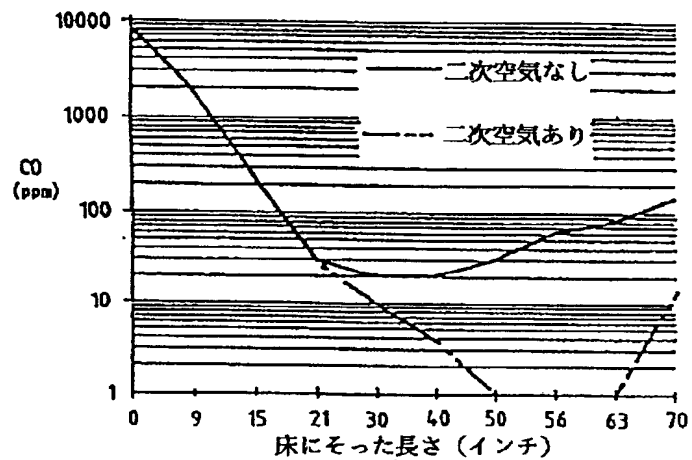
2 a：液体原料蒸発部
 2 b：水蒸発部
 4 1 a：2段目面分割熱回収
 4 1 b：1段目面分割熱回収

【図23】

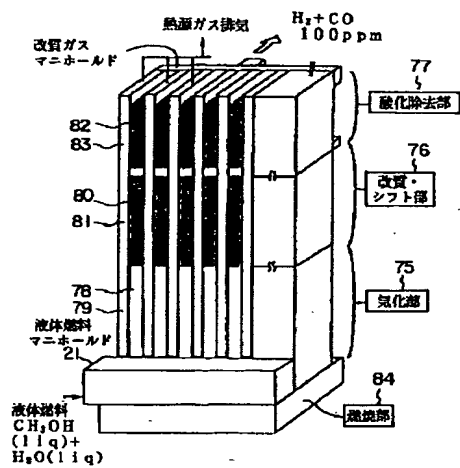


【図25】

二次空気ありなしの選択性酸化床のCO



【図26】



フロントページの続き

(72)発明者 相本 照男

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内

(72)発明者 佐藤 稔

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内

